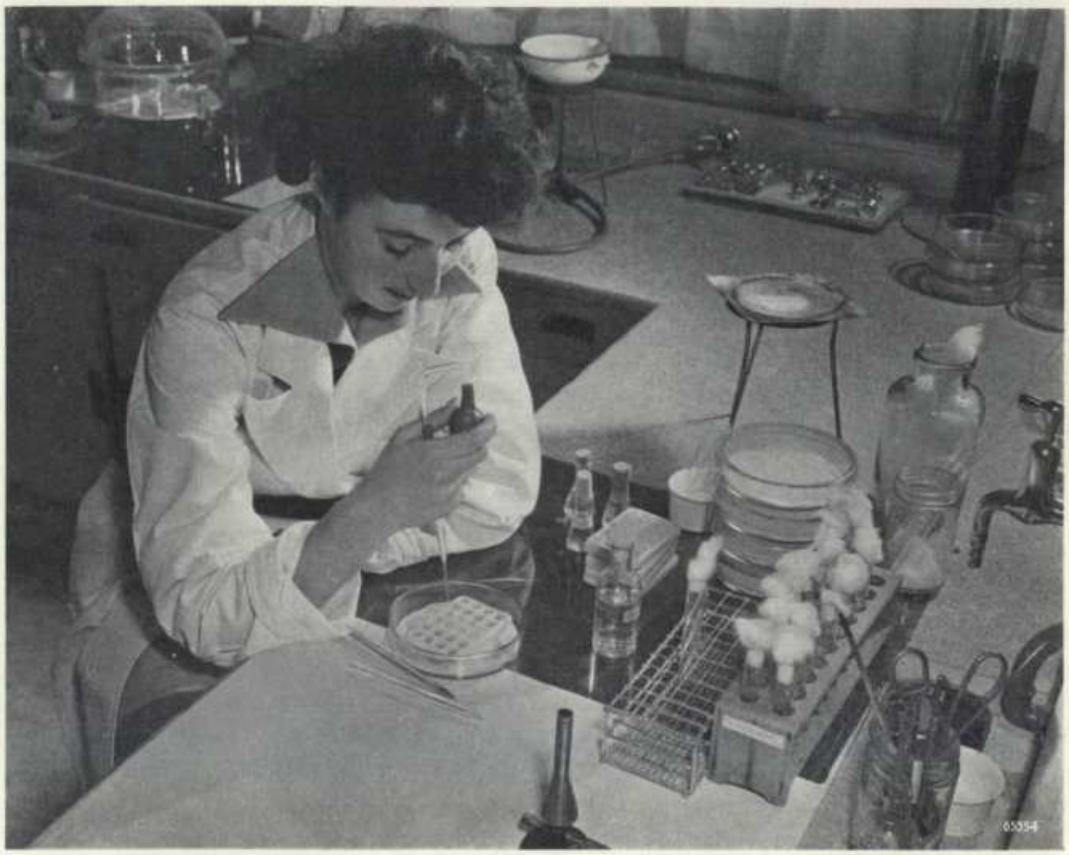
www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

12e JAARGANG No. 10, blz. 277-308 OCTOBER 1950

Philips Technisch Tijdschrift

BEHANDELENDE TECHNISCHE VRAAGSTUKKEN
SAMENHANGENDE MET DE PRODUCTEN, WERKWIJZEN EN ONDERZOEKINGEN
VAN DE N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

REDACTIE: NATUURKUNDIG LABORATORIUM DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, EINDHOVEN



DE FABRICAGE VAN VIRUS-VACCIN TER BESTRIJDING VAN INFLUENZA

door A. J. KLEIN*) en E. HERTZBERGER*).

616.921.5-085.371

*Reeds geruime tijd worden door een zijtak der Philips-bedrijven vitamine-D praeparaten gefabriceerd **). In de laatste jaren is deze zijtak uitgegroeid tot een veelzijdig productie-apparaat, dat pharmaceutica zoals insuline, lever- en hormoonpraeparaten vervaardigt, alsook plantenhormonen, praeparaten voor insectenverdelging en onkruidbestrijding, enz. Een der gebieden waarop men zich thans begeven heeft, is de productie van virus-vaccins — een eigenaardige „massafabricage", die zich ten dele op het erf van enige grote kippenfokkerijen afspeelt en die voor ons land en ver daarbuiten van grote betekenis kan worden.*

De influenza als epidemische ziekte

Een reeks van ziekten die zeer besmettelijk zijn en daardoor de tendentie hebben in de vorm van epidemieën op te treden, zoals cholera, pest, typhus, pokken, diphterie enz., hebben haar greep op het mensdom verloren dank zij tegenmaatregelen die de medische wetenschap kan beramen. Deze tegenmaatregelen bestaan enerzijds uit het voor-

*) N.V. Philips-Roxane, Pharmaceutisch-chemische Industrie „Duphar", Weesp.

**) Zie: A. van Wijk, Lampenfabriek en vitamine-onderzoek, Philips techn. T. 3, 33-39, 1938.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

kómen van besmetting door bepaalde hygiënische voorzorgen, anderzijds uit het immuniseren van individuen die aan besmetting blootstaan, door middel van sera of vaccins.

Sinds een tiental jaren is men ook in staat, de influenza (griep) op deze wijze te bestrijden. Deze ziekte treedt vaak in min of meer onschuldige vormen op, zodat het grote publiek misschien de neiging heeft haar ernst te onderschatten. Een verwijzing naar de verschrikkelijke griepepidemie van 1918-1919, die de gehele bewoonde wereld aantastte en naar schatting 20 millioen mensen het leven deed verliezen, zal echter voldoende zijn om aan te tonen hoe belangrijk het is over afweermiddelen ook tegen deze ziekte te beschikken. Bovendien is het niet juist, het belang van deze ziekte alleen naar de sterftecijfers te beoordelen: bij griepepidemieën met geringe mortaliteit — en deze keren alle paar jaren of nog vaker terug — wordt er toch grote schade aan de volkshuishouding toegebracht doordat een aanzienlijk percentage van de arbeidende bevolking enige weken niet aan het productieproces kan deelnemen.

De mogelijkheid die men thans heeft, hetzij bepaalde personen hetzij gehele bevolkingsgroepen tegen influenza te immuniseren, is dus zowel uit medisch als uit sociaal-economisch oogpunt als een belangrijke aanwinst te beschouwen.

We willen in dit artikel een en ander meedelen over de grondslagen van de bereiding van het vaccin waarmee de immunisatie tegen influenza wordt uitgevoerd, over de methoden ter bereiding van dit vaccin op grote schaal, in het bijzonder zoals die worden toegepast door Philips-Roxane te Weesp, en over de wijze van gebruik van het vaccin in geval van een epidemie.

Immunisatie; serum en vaccin

Waarop berust het immuniseren tegen een besmettelijke ziekte?

De ziekte wordt veroorzaakt door het binnendringen van een ziekteverwekker, die een bacterie of een virus kan zijn en die zich in het lichaam van de patient snel gaat vermenigvuldigen. Het lichaam reageert hierop door specifieke antistoffen te produceren, die de ziekteverwekkers onschadelijk maken. Globaal kan men dan het verloop van de ziekte als een wedloop beschouwen: vermenigvuldigen zich de indringers in sneller tempo dan antistoffen worden aangemaakt, dan winnen zij het, in het omgekeerde geval wint de patient het en geneest hij. Bezit iemand reeds vóór het binnendringen van de ziekteverwekker een hoeveelheid van de specifieke antistoffen in zijn lichaam, dan heeft hij in de wedloop na een opgetreden infectie als het ware een voorsprong, die hem betere kansen geeft het te winnen: hij is in meerdere of mindere mate „immuun".

Men kan een immuniteit verwerven op drieërlei wijze:

a) Heeft men de ziekte doorgemaakt en de wedloop gewonnen, dan houdt men gewoonlijk een overschot aan antistoffen over, die nog een geruime tijd werkzaam blijven, men is „vanzelf" een tijdlang, bij sommige ziekten eventueel zelfs levenslang, immuun tegen een nieuwe besmetting.

b) Er kan aan het lichaam kunstmatig een portie antistoffen worden toegevoerd, die verkregen zijn uit het lichaam van andere personen of van proefdieren die de ziekte hebben doorgemaakt; een voor dit doel voldoende geconcentreerd praeparaat van antistoffen kan men gewoonlijk afscheiden uit het bloed van een proefdier. Dit levert de praeparaten die men als „sera" of anti-sera aanduidt.

c) Men kan het lichaam van de te immuniseren persoon aanzetten tot het bereiden van antistoffen zonder dit lichaam ziek te maken; daartoe wordt de persoon ingeënt met een „vaccin", d.i. een praeparaat van inactief gemaakte ziekteverwekkers. Dat dit mogelijk is, kan wel verwondering wekken: de ziektekiem is „gedood", dwz. zij kan zich niet meer vermenigvuldigen; toch heeft zij nog het vermogen de productie van de specifieke antistoffen te veroorzaken. Iets minder verwonderlijk wordt dit als men bedenkt, dat ook sommige dode stoffen (eiwitten) in het lichaam de vorming van bijbehorende „antistoffen" kunnen veroorzaken. Maar hoe dan ook, deze methode is wellicht het belangrijkste middel dat de arts in de strijd tegen epidemieën ten dienste staat, nog belangrijker dan de methode van het serum. Immers, van een serum zullen in het algemeen, aangezien men de antistoffen nog voor geen enkele ziekte zuiver en slechts voor weinig ziekten in grote concentratie heeft kunnen afscheiden, vrij grote hoeveelheden (enige tientallen cm^3) moeten worden ingespoten, hetgeen in verband met de gevoeligheid van het menselijke lichaam voor vreemde eiwitten nogal eens op moeilijkheden stuit. Van een vaccin daarentegen zijn gewoonlijk enkele druppels al voldoende, daar men de concentratie hiervan hoog kan opvoeren — juist dank zij het vermenigvuldigingsvermogen der (nog niet geïnactiveerde!) kiemen. Bovendien worden antistoffen, als ze van vreemde personen en vooral als ze van dieren afkomstig zijn, als „soortvreemd materiaal" vrij snel door het menselijk lichaam uitgescheiden,

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

zodat de duur van de bescherming door een serum (zg. passieve immuniteit) hoogstens op zes weken is te stellen, terwijl de „actieve" immuniteit, verkregen door vaccinatie, vele maanden of zelfs jaren behouden kan blijven.

Het influenza-virus

De bereiding van een vaccin (en ook van een serum) is eerst mogelijk nadat men de verwekker van de desbetreffende ziekte heeft kunnen identificeren, of beter gezegd — indien het een nog onbekende ziekteverwekker betreft —: heeft kunnen isoleren. Voor de influenza is dit in 1933 gelukt. De Engelse onderzoekers Smith, Andrewes en Laidlaw[1]) slaagden er in dat jaar in, uit de vloeistof waarmede de keel van grieppatienten was gespoeld, in min of meer gezuiverde vorm een virus af te scheiden: proefdieren die met dit praeparaat werden ingespoten, kregen influenza. Tevens slaagden zij er in, tijdens het herstel van de patienten, antistoffen tegen het gevonden virus in hun bloed aan te tonen: proefdieren werden niet ziek indien het toegediende viruspraeparaat van te voren met het bloedpraeparaat was vermengd.

Het daaropvolgende nadere onderzoek, door een reeks instituten in Amerika, Engeland, Nederland en andere landen ter hand genomen, heeft geleerd dat er bij de influenza niet sprake is van één enkele soort ziekteverwekkers, doch van een aantal verschillende „stammen" van virussen, die o.a. te onderscheiden zijn doordat zij verschillende antistoffen doen ontstaan. De stammen kunnen naar hun meerdere of mindere verwantschap worden samengevat in enkele groepen, die men influenza-A-virus, influenza-A′-virus en influenza-B-virus heeft gedoopt. Een virus kan niet alleen door zijn eigen antistof maar ook door antistoffen van andere virussen uit dezelfde groep worden geneutraliseerd. Op het practische belang hiervan zal hieronder worden teruggekomen. Voorlopig moge slechts worden geconstateerd dat men thans in een aantal laboratoria beschikt over praeparaten van de geïsoleerde virusstammen en hieruit door kweken de voor proefnemingen en voor de fabricage van vaccins en anti-sera nodige hoeveelheden virus kan aanmaken.

Grondgedachte van de bereiding van het virus-vaccin

Het kweken van een virus komt hierop neer dat men dit in een geschikt milieu zich zeer sterk laat vermenigvuldigen. Dit is, met een vaccinatie als oogmerk, om twee redenen nodig: ten eerste kan men, daar het winnen van virus en het zuiveren en concentreren ervan uit afscheidingen van grieppatienten een omslachtig werk is, op deze wijze slechts betrekkelijk geringe hoeveelheden verzamelen; ten tweede is gebleken dat voor een doeltreffende immunisatie gewerkt moet worden met zeer geconcentreerde vaccins. Dat men vóór ca 1941 nog niet hierover beschikte, doch met vaccins van geringe concentratie moest werken, was de oorzaak dat de eerste proefnemingen voor immunisatie van bevolkingsgroepen weinig succes opleverden — hoewel men toch bij muizen en fretten, die hierbij als voornaamste proefdieren worden gebruikt, reeds dadelijk een duidelijke immuniserende werking van de geïnactiveerde viruspraeparaten had vastgesteld.

Het kweken van een virus, althans op grote schaal, was een probleem dat zich niet eerder had voorgedaan. Men beschikte over goede methoden om alle soorten bacteriën te kweken, bijv. in bouillon of bloed, al of niet met agar-agar tot een vaste voedingsbodem verwerkt, bij bepaalde temperaturen. Een der essentiële verschillen tussen een bacterie en een virus is echter dat het laatste zich uitsluitend kan vermenigvuldigen op of in levende weefsels. De voor bacteriën gebruikelijke, eenvoudige voedingsbodems kwamen dus niet in aanmerking. Men moest zich bedienen van proefdieren, of van weefsels, afkomstig van proefdieren en in leven gehouden in een geschikt milieu (meestal van nogal ingewikkelde samenstelling, zg. weefselcultures). Zo heeft men een tijdlang het virus gekweekt in de longen van muizen. Deze techniek was veel te omslachtig voor een bereiding van vaccin op grote schaal, en het zuiveren van het praeparaat van ongewenste eiwitstoffen en het steriel houden (dwz. het verre houden van vreemde kiemen, die zich mee-vermenigvuldigen en die het vaccin onbruikbaar zouden maken) waren moeilijke problemen. Het resultaat kon dan ook niet bevredigend worden genoemd.

Een voortreffelijk idee, dat de meeste moeilijkheden ineens elimineerde, was het, als milieu voor het kweken bebroede kippeneieren te gebruiken[2]). Inderdaad: hier heeft men een levend weefsel, gemakkelijk en doorlopend in grote hoeveelheden te verkrijgen, omgeven door een kalkschaal die steriliteit van de inhoud waarborgt — met recht het ei van Columbus. Tevens bleek het, toen men dit idee nader onderzocht, dat bij geschikte keuze van de plaats binnen het ei uitstekende gelegenheid wordt geboden voor een goede zuivering

[1]) W. Smith, C. H. Andrewes en P.P. Laidlaw, Lancet **225**, 66, 1933.

[2]) W. Smith, Brit. J. Exp. Path. **16**, 508, 1935.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

van de verkregen virus-oplossing. Sinds 1940 zijn op deze grondslag zeer doeltreffende methoden voor het kweken van influenza-virus ontwikkeld. Zulk een — grotendeels langs empirische weg uitgewerkte — methode is het ook die wordt toegepast in de massafabricage van influenza-virus-vaccin door Philips-Roxane te Weesp.

Alvorens de bijzonderheden van de gevolgde werkwijze nader te beschrijven, zij er op gewezen dat het kweken van het virus slechts één der stappen in de bereiding van het virus-vaccin is. Andere essentiële stappen zijn: het zuiveren van het virus, het inactiveren, eventueel het drogen, en ten slotte en vooral: het ijken en verdunnen. Ook op deze bewerkingen zullen we in het kort ingaan.

Rest ons hier nog te vermelden dat, zodra eenmaal de techniek van de fabricage van een virus-vaccin wordt beheerst, de mogelijkheid van immunisatie ook voor andere door virussen veroorzaakte ziekten in het bereik van de medicus komt. Zo kan nu bijv. een vaccin tegen bof worden aangemaakt, waarvoor de bereidingsmethoden geheel analoog zijn aan die voor het influenza-vaccin.

De fabricage van het vaccin

Het kweken van het virus in bebroede kippeneieren

Fig. 1 geeft een doorsnede van een bevrucht kippenei dat tien dagen is bebroed (normaal duurt het 21 dagen totdat het kuiken uitkomt). Het gunstigste gedeelte van het ei voor de ontwik-

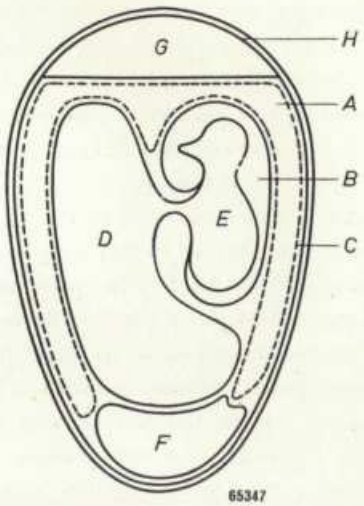


Fig. 1. Schematische doorsnede van een bevrucht kippenei dat 10 dagen is bebroed. *E* embryo, *D* dooier, *B* amnionzak, *A* zak met allantoisvloeistof, *C* vlies van deze zak, *F* albumine, *G* luchtkamer, *H* schaalmembraan.

Fig. 2. Broedmachine voor het gelijktijdig broeden van 16 000 eieren. De temperatuur in de kast wordt constant gehouden op 37,5 °C. Onderin staan bakken water, die voor een voldoende vochtgehalte van de lucht zorgen, zodat de eieren geen vocht door de poriën van de kalkschaal verliezen. De met eieren bezette schuifladen zitten in een grote trommel, die over een hoek van 90° kan worden gedraaid: in de ene stand staan de eieren 45° schuin naar een kant, in de andere stand 45° schuin naar de andere kant. Dit „keren" van de eieren (dat een nabootsing is van het keren dat de hen bij het broeden geregeld doet) moet elke dag gebeuren om „verzakken" van de ei-inhoud te voorkomen. Een om de trommel roterend houten raamwerk zorgt voor een gelijkmatige verdeling van temperatuur en vochtgehalte in de kast.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

keling en latere zuivering van het virus is het vlies van de zg. allántois-zak. Dit, met de heldere allantois-vloeistof gevulde, orgaan omgeeft vrijwel het gehele embryo en neemt tijdens de ontwikkeling alle afvalstoffen van het embryo op, fungeert dus als het ware als zijn urineblaas. Het virus wordt op de tiende dag hier ingebracht, het vermeerdert zich dan in twee dagen ongeveer 100 000 maal. Uit een à twee eieren (naar gelang van de virusstam) wordt aldus een hoeveelheid virus verkregen, voldoende om één persoon te immuniseren.

Men ziet, dat een fabricage, berekend voor het immuniseren van een gehele bevolking, met enorme aantallen eieren moet werken. Het voorbroeden van de eieren gedurende de vereiste periode van 10 dagen, evenals het eigenlijke kweken gedurende 2 dagen, geschiedt derhalve in grote broedmachines, van de normale op kippenfokkerijen gebruikte typen, die elk bijv. 16 000 eieren kunnen herbergen (*fig. 2*).

Na drie dagen voorbroeden worden alle eieren „geschouwd". Dit gebeurt in een verduisterde kamer, waar de eieren één voor één in een sterke lichtbundel, afkomstig van een kwiklamp, worden gehouden (*fig. 3*). *Fig. 4* laat de aanblik zien die een bevrucht ei bij het schouwen biedt; duidelijk tekenen de bloedvaten zich af, die in de eerste drie dagen broeden zijn gevormd. Op deze wijze kan men in dit stadium reeds de eventueel niet-bevruchte eieren opsporen en verwijderen. Na tien dagen voorbroeden worden de eieren opnieuw geschouwd, om op alle eieren de nodige indicaties voor het „enten" en „oogsten" aan te brengen. Het enten zal nl. straks geschieden door met een puntboortje een gaatje in de schaal te maken en hier doorheen met een injectiespuit enkele druppels van een viruspraeparaat in het ei te brengen. Hierbij mag geen bloedvat geraakt

Fig. 3. Het schouwen van de eieren in een sterke lichtbundel. Hierbij kan worden vastgesteld of de eieren inderdaad bevrucht zijn, en er kunnen de nodige indicaties voor het latere enten en oogsten op de eieren getekend worden.

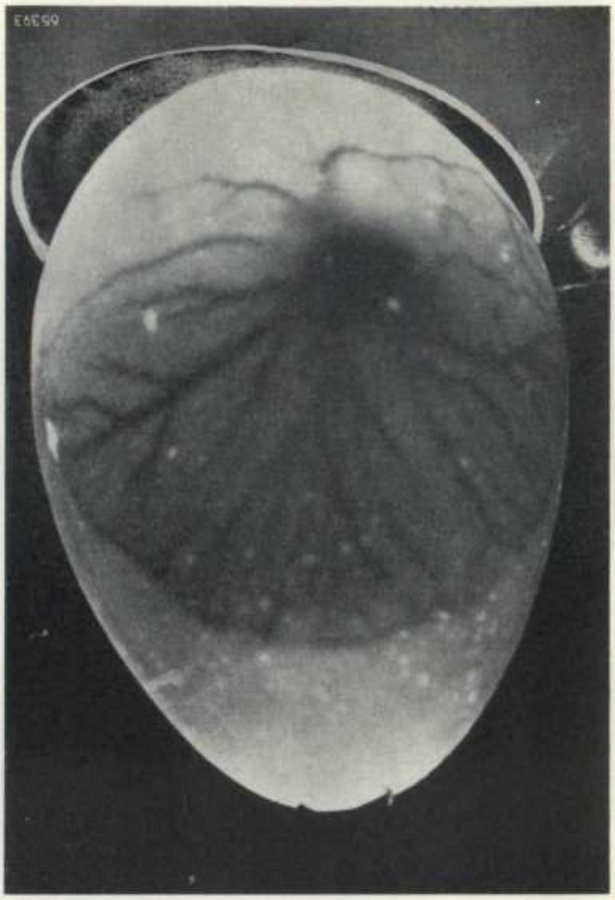


Fig. 4. Drie dagen lang bebroed ei, bij het schouwen. Duidelijk tekenen zich de bloedvaten af. De grens van het met lucht gevulde kapje is op de foto door de overstraling niet zichtbaar.

worden. Bij het schouwen zet daarom de laborante, die dit uitvoert, met een potlood een kruisje op een voor het inspuiten geschikte plaats, gelegen op de juiste hoogte en op veilige afstand van de naburige bloedvaten. Een tweede gaatje moet vóór het enten worden geboord in de luchtkamer van het ei (fig. 1). Immers, het inspuiten moet geen inpersen worden; het gaatje in de luchtzak laat bij het inspuiten de corresponderende hoeveelheid lucht uit het ei naar buiten treden. Ten behoeve van het latere oogsten wordt bij het schouwen ook de luchtzak afgetekend.

De bewerking van het gaatjes boren wordt geïllustreerd door *fig. 5*, die van het enten door *fig. 6*. De laborante hanteert de injectiespuit in een kast met glazen dekplaat, waarin zij door twee openingen haar armen heeft gestoken. Na het inspuiten worden de twee gaatjes van elk ei met paraffine afgesloten. In de kast brandt een kiemdodende lamp (TUV-lamp), welker ultraviolette straling de lucht en het gehele milieu in de kast steriel houdt [3]). Het is immers van het grootste

[3]) Over deze lampen en hun werking zie: J. Voogd en J. Daams, Het inactiveren van bacteriën door ultraviolette straling, Philips techn. T. **12**, 111-121, 1950 (No. 4).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Fig. 5. Met een boortje worden de vereiste gaatjes in elk ei geboord.

belang dat er bij het enten van de eieren geen levende bacteriën of actieve ongewenste virussen, aanwezig op de schaal van het ei of op de punt van de injectienaald, in het ei worden gebracht en zich daar naast het influenza-virus vermenigvuldigen. (Het influenza-virus zelf moet natuurlijk in dit stadium nog aan de kiemdodende werking worden onttrokken.) Om ondanks de armgaten de steriliteit van de lucht in de kast te handhaven, wordt in de kast door een ventilator een overdruk onderhouden; de lucht stroomt aan de achterzijde, via een filter waarin zij stofvrij wordt gemaakt en langs nog een tweede kiemdodende lamp, de kast binnen, komt dan pas, volledig steriel, in het compartiment waarin gewerkt wordt, en stroomt door de armgaten weer uit (*fig. 7*).

Over het kweekproces zelf, dat zich gedurende twee dagen na het enten afspeelt, is niet veel te zeggen. Eigenaardig is, dat het gunstigste resultaat wordt verkregen als men de broedtemperatuur gedurende het kweken op 36,5 °C houdt, terwijl

Fig. 6. Door TUV-lampen steriel gehouden kast, waarin het enten van de broedeieren met het te kweken virus wordt uitgevoerd. Het glazen deksel van de kast laat de straling van 2537 Å golflengte niet naar buiten treden. De armgaten zijn zijdelings iets verplaatsbaar, ter aanpassing aan de voor de laborante meest geschikte armhouding.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

de normale broedtemperatuur, waarbij men ook het voorbroeden gedurende 10 dagen laat plaats hebben, 37,5 °C bedraagt.

Na het kweken worden de eieren 24 uur in een koelkast geplaatst, waardoor het embryo afsterft en de ei-inhoud min of meer stijf wordt, wat voor het nu volgende „oogsten" gewenst is. Hierbij wordt van elk ei het kapje boven de luchtzak afgeslagen, zonder dat de ei-inhoud wordt beschadigd. Met een pipet, die via een fles is aangesloten op een waterstraalpompje, wordt dan de vloeibare inhoud van de allantois-zak in de fles gezogen. Dit geschiedt weer in een steriele kast met armgaten, waaraan een aantal laborantes tezamen werken (*fig. 8*). Een fles kan de kweekinhoud van ongeveer 300 eieren opnemen.

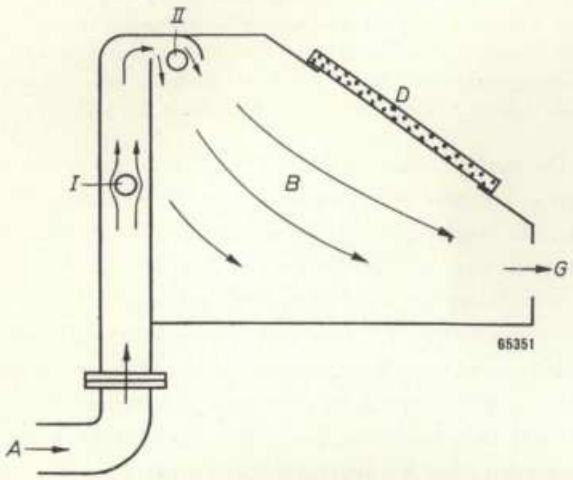


Fig. 7. Doorsnede van de entkast. Het werkcompartiment *B*, met glazen dekplaat *D* en armgaten *G*, wordt steriel gehouden door de TUV-lamp *II*. In de entkast heerst een overdruk, verkregen door met behulp van een ventilator stofvrije lucht bij *A* in te blazen. Deze lucht wordt gesteriliseerd als zij langs de TUV-lampen *I* en *II* stroomt, en treedt door de armgaten weer uit de kast.

De eieren waarvan de allantois-vloeistof is afgezogen, kunnen — na door verhitting te zijn gesteriliseerd — nog tot veevoeder worden verwerkt.

De voor de enting vereiste viruspraeparaten worden in een koelkast bewaard en kunnen door kweken, eveneens op bebroede eieren, in een kleine thermostaat (miniatuur-broedmachine) voortdurend op peil worden gehouden.

Zuivering en ijking van het viruspraeparaat

Voor het zuiveren van het virus, dwz. het verwijderen van de meeste der ongewenste eiwitstoffen die in de geoogste oplossing aanwezig zijn, wordt een procédé toegepast dat men als „gefraction-

Fig. 8. Door TUV-lampen steriel gehouden kast, waarin het oogsten van het gekweekte virus uit de eieren geschiedt. Elk van de laborantes die aan deze kast werken, hanteert een pipet, die via de grote in het midden zichtbare fles op een zuigpompje is aangesloten en waarmee zij de allantois-zak van de onthoofde eieren leegzuigt. De fles kan de kweekinhoud van 300 eieren opnemen.

Voor elke laborante is nog een kleine tussenfles in de zuigleiding geschakeld, die na telkens vier eieren even moet worden gekanteld om de inhoud naar de grote fles over te brengen. Als er een enkel mislukt ei (met een gesprongen bloedvat bijv.) tussendoor loopt, kan men de tussenfles door een schone vervangen en bederft men dus niet de gehele inhoud van de grote fles.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

neerd centrifugeren" kan aanduiden. In een vrij grote, normale centrifuge, die met 3000 omw/min draait, worden de vlokkige neerslagen uit de virus-oplossing tegen de wand gesedimenteerd. De overblijvende vloeistof, waarin zich het virus bevindt, laat men door een kleine, uiterst snel lopende centrifuge stromen (Sharples-supercentrifuge, 50 000 omw/min), zie *fig. 9*. Deze

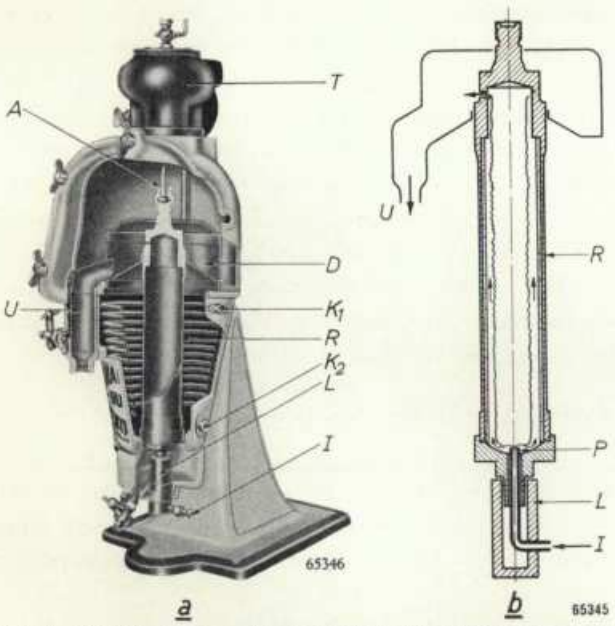


Fig. 9. *a*) De Sharples-supercentrifuge. *T* aandrijvende stoom- of persluchtturbine, *A* as die 50 000 omw/min maakt, *R* aan de as bevestigde rotor waardoorheen de te centrifugeren vloeistof stroomt, *I* ingang, *U* uitgang, *D* deksel, *L* richtlager waarin de rotor voldoende speling heeft om zelf zijn ideale draaiingsas te „zoeken", K_1 en K_2 toe- en afvoer van water voor de koelspiraal. In *b*) is het sedimenteren in de rotor (sterk schematisch) nog iets verduidelijkt. De bij *P* in de rotor tredende vloeistof gaat vrijwel onmiddellijk meedraaien.

centrifuge werkt heel selectief, dwz. alle moleculen boven een bepaald gewicht, maar ook alleen deze, worden op de wand afgezet. Zo wordt het virus (dat we in dit verband ook als een zwaar soort eiwitmolecuul kunnen opvatten) in zeer zuivere vorm op de wand van de rotor neergeslagen en het kan later hiervan met een geschikte vloeistof worden afgeschud. Toerental en doorstroomsnelheid moeten ten behoeve van de sedimentatie zeer nauwkeurig worden ingesteld en telkens gecontroleerd. Aangezien bij de stroming van de vloeistof door de centrifuge lucht uit de omgeving kan worden meegezogen (fig. 9*b*), is ook de centrifuge in een met TUV-lampen steriel gehouden kast geplaatst (*fig. 10*).

Het thans verkregen, zeer geconcentreerde virus-praeparaat wordt geschud met een geringe toevoeging van formol, waardoor het virus volledig wordt geïnactiveerd. Na toevoeging van een conserveermiddel (natriumaethylmercurithiosalicylaat) kan de virus-oplossing nu in de koelcel worden bewaard tot de nood aan de man komt.

Een andere methode van geschikt maken voor bewaren is het drogen. Het uitdrijven van het water uit de oplossing kan natuurlijk niet door verhitten gebeuren, daar men het virus dan beschadigt. Bij verminderde druk laten koken is eveneens niet doelmatig, daar dan toch teveel virus verloren blijkt te gaan (door te hoge temperatuur, toenemende zoutconcentratie of andere oorzaken). Zeer goede resultaten krijgt men echter door de virus-oplossing te bevriezen (in een met vast koolzuur gekoeld vat) en dan door aansluiting op een vacuumpompje het ijs te doen verdampen. Het virusrijke droge residu bewaart men in een koelkast bij −20 °C.

De laatste, zeer belangrijke, stap in de fabricage van het vaccin is het bepalen van de werkzaamheid van de verkregen oplossing (ijken), en het verdunnen tot de gewenste sterkte.

Men beschikt over een eenvoudige methode om de concentratie van een influenza-virus-oplossing te bepalen, de zg. Hirst-proef [4]). Deze berust op het verschijnsel dat influenza-virus-oplossingen de rode bloedlichaampjes van kippen doen samenklonteren. De kwantitatieve meting van de concentratie, die men hierop heeft kunnen baseren, is een onontbeerlijk hulpmiddel geworden voor de doorlopende contrôle van de fabricage van het vaccin en voor het maken van de gewenste verdunningen (titelfoto). Een ijking in eigenlijke zin echter is dit niet. Immers, virus-oplossingen van eenzelfde concentratie maar van verschillende kweken kunnen wat betreft hun werkzaamheid als vaccin sterk verschillen doordat het virus een verschillende mate van antigene werking kan bezitten, dwz. een verschillend vermogen kan hebben overgehouden (of van nature bezeten) tot het opwekken van antistoffen. Het is dus noodzakelijk de werkzaamheid als vaccin rechtstreeks, aan proefdieren, te onderzoeken.

Dit geschiedt volgens de methode die voorgeschreven is door het National Institute of Health in de U.S.A. en die ook door het Rijksinstituut voor de Volksgezondheid in Nederland verplicht is gesteld. Een reeks muizen worden met verschillende doseringen van het vaccin ingespoten en na verloop van 14 dagen wordt het bloedserum verzameld. Dit wordt, gemengd met actief influenza-virus, bij onbehandelde muizen in de neus gedruppeld. Het serum der gevaccineerde muizen moet het virus neutraliseren, hetgeen uit het in leven blijven der ingedruppelde muizen blijkt. Die dosis van het vaccin waarmee dit juist nog bereikt wordt, heeft de genormaliseerde sterkte, waarvan voor verdere verdunning moet worden uitgegaan.

[4]) Zolang een virus niet volkomen geïsoleerd is kunnen worden, kan men de hoeveelheid er van natuurlijk niet direct door wegen bepalen, doch is men aangewezen op biologische effecten, specifieke lichtabsorptie of fluorescentie, of dergelijke.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Deze ijkingen worden eveneens in de laboratoria te Weesp uitgevoerd. Ten slotte worden hier de voorgeschreven proeven, ten dele op proefdieren, genomen om aan te tonen dat het vaccin geen levend virus, geen levende anderssoortige kiemen en in het algemeen generlei schadelijke stoffen bevat. Pas hierna kan het vaccin voor medisch gebruik worden vrijgegeven.

Op de wijze van toediening van het vaccin zullen we hier niet ingaan. Er moge slechts worden opgemerkt dat de te vaccineren personen niet overgevoelig mogen zijn voor kippeneiwit. Dit blijkt gelukkig slechts bij ca 0,5% van de bevolking het geval te zijn, en de eventuele overgevoeligheid (allergische reactie) kan van te voren door inspuiten van een zeer kleine dosis in de huid worden vastgesteld (het vaccineren zelf geschiedt door onderhuidse inspuiting).

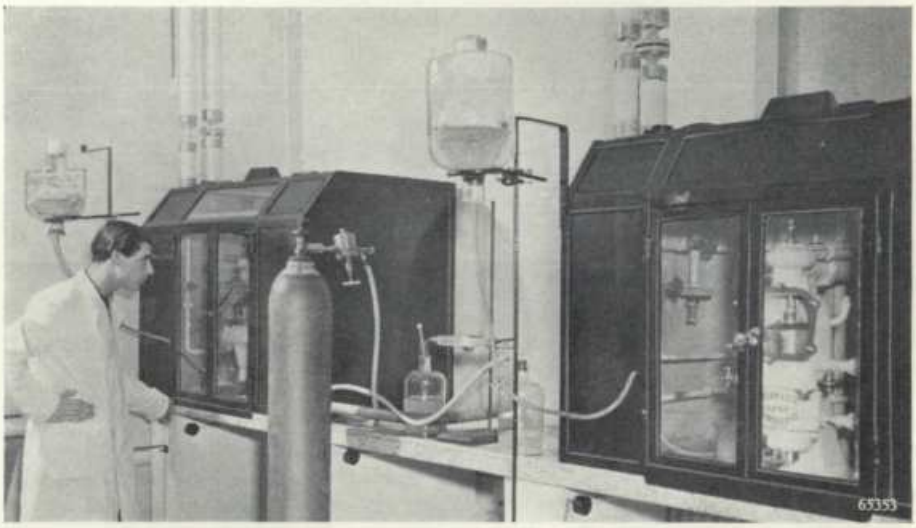


Fig. 10. Door TUV-lampen steriel gehouden kasten waarin de Sharples-supercentrifuges zijn opgesteld. De centrifuges moeten gemakkelijk toegankelijk zijn, omdat op gezette tijden het toerental moet worden gemeten en zonodig bijgeregeld.

De bestrijding van influenza met het virus-vaccin

Het feit dat wij bij de influenza niet met een enkele ziekteverwekker te maken hebben doch met verschillende varianten ervan (virus-stammen), is van grote invloed op de practijk van de bestrijding. Immers, men weet niet welke virusstam voor een toekomstige epidemie verantwoordelijk zal zijn. Willen we dus een influenza-vaccin maken, dat de medici in voorraad kunnen houden, hetzij om de eerste stoot van een naderende epidemie op te vangen, hetzij om in normale tijden, terwijl nog niets van een epidemie te bespeuren valt, mensen voor wie griep extra risico's meebrengt tegen het gevaar van een eventuele toekomstige besmetting te kunnen beschermen, dan moet dit vaccin „polyvalent" zijn, dwz. het moet verscheidene, geschikt gekozen virusstammen bevatten, die tezamen een zo breed mogelijke antigene werking bezitten.

Het polyvalente, van te voren gereed gehouden, vaccin is echter geen ideale oplossing. De gevaccineerde personen zullen weliswaar in geval van een epidemie, als de vaccinatie vroeg genoeg geschied is, en als de voor de epidemie verantwoordelijke virusstam maar gevoelig is voor een der opgewekte antistoffen, merendeels tegen besmetting gevrijwaard zijn. Maar elke persoon moet, indien het polyvalente vaccin bijv. uit een mengsel van 3 stammen is bereid, met een 3 × zo grote hoeveelheid entstof worden ingespoten als nodig zou zijn bij een „monovalent" vaccin. Dit is onaangenaam wegens de ongewenste nevenreacties, die men toch tot een minimum zou willen beperken, en nog meer omdat het betekent dat, bij een gegeven productiecapaciteit van de vaccin-fabriek, er slechts een derde van het aantal personen kan worden geïmmuniseerd dat men met een monovalent vaccin zou kunnen helpen.

Bovendien kan het blijken dat de epidemie door een nog geheel onbekende virusstam wordt veroorzaakt, een mutant, zoals vrij geregeld om de 10 jaar schijnt op te treden en die misschien in het geheel niet op de antistoffen van het polyvalente vaccin reageert. In dat geval moeten alle reeds ingeënte personen nog eens met een nieuw vaccin worden ingespoten.

Met het oog op deze situatie is er sinds 1948 door

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

de World Health Organisation een dienst ingesteld die het optreden van een influenza-epidemie, waar ook ter wereld, aan alle landen signaleert en die onmiddellijk pogingen in het werk stelt de verwekker te isoleren en te identificeren. In alle landen waar de epidemie over enige tijd kan worden verwacht, kan dan met spoed de productie van een monovalent vaccin tegen de geïdentificeerde ziekteverwekker worden aangepakt.

Men ziet, dat de industrie die het influenza-vaccin vervaardigt voor de noodzaak komt te staan, zeer hoge spitsbelastingen te kunnen opvangen. Om hiertoe in staat te zijn zonder in grote, meestentijds ongebruikt blijvende installaties te vervallen, is door Philips-Roxane een eigenaardige organisatie geschapen. De fabricage van het virus-vaccin steunt goeddeels op de grote broedmachines voor de vele duizenden te verwerken eieren. Zulke machines zijn echter ook op de grote kippenfokkerijen hier te lande aanwezig, en zij staan daar vele maanden in het jaar ongebruikt, met name juist in de zomer en in de herfst, wanneer griepepidemieën gaan uitbreken. Door een afspraak met verschillende kippenfokkerijen (dezelfde die de bevruchte eieren voor het kweken leveren!) is het nu mogelijk gebleken deze broedmachines in geval van nood in het productieproces in te schakelen. Door tijdelijke uitbreiding van de ent- en oogstploegen (de entploegen werken in de fokkerij, voor het oogsten worden de eieren naar de fabriek vervoerd) kan de capaciteit dan gemakkelijk tot een veelvoud van de normale worden opgevoerd.

Zelfs met een aldus verhoogde capaciteit is het nog uitgesloten in de korte spanne tijds die men tot de aankomst van een gesignaleerde epidemie ter beschikking heeft, voldoende vaccin te maken om de *gehele* bevolking in te enten. Dit is echter ook niet nodig. Veel kwaad kan reeds worden voorkomen indien men de immunisatie kan toepassen op die bevolkingsgroepen die het meest aan de besmetting blootstaan, en op bepaalde personen wier uitschakeling het om-zich-heengrijpen van de epidemie en de als gevolg daarvan optredende maatschappelijke ontwrichting in de hand zou werken. Dus zal men de beschikbare entstof in de eerste plaats reserveren voor de vaccinatie van artsen, verpleegsters enz., voor personeel van de electriciteitsbedrijven, de telefooncentrales, de levensmiddelenindustrie, vervolgens voor mensen die in groepsverband leven of werken, zoals militairen, zeelieden, leerlingen van kostscholen, arbeiders in grote fabrieken enz. Voor dezelfde groepen zou ook een preventieve vaccinatie in normale tijden kunnen worden overwogen. Deze zou elk jaar moeten worden herhaald, daar de onvatbaarheid 6-12 maanden na een inspuiting gaat afzakken.

Samenvatting. Evenals tegen andere besmettelijke ziekten is thans ook een immunisatie tegen de influenza (griep) mogelijk. Het hiervoor dienende vaccin, een geconcentreerde oplossing van het geïnactiveerde influenza-virus, wordt op grote schaal gefabriceerd door kweken van het virus in de allántois-zak van bebroede kippeneieren. Het enten van het virus in de eieren, het kweken, en het oogsten van het sterk vermeerderde virus, worden in dit artikel nader beschreven, evenals de zuivering van de verkregen virus-oplossing en het ijken er van voor de juiste dosering bij de toepassing als vaccin. Daar er een aantal stammen van het influenza-virus bestaan, wordt in normale tijden een polyvalent vaccin vervaardigd, dat een mengsel van verschillende stammen bevat en daardoor immuniteit tegen een hele reeks stammen teweegbrengt. Bij het naderen van een griepepidemie wordt de specifieke virusstam die hiervoor verantwoordelijk is, door een internationale organisatie aan de betrokken landen gesignaleerd, zodat daar onmiddellijk de aanmaak van een monovalent vaccin, tegen die ene stam, ter hand kan worden genomen en de bevolking, zover dit nodig en mogelijk is, kan worden gevaccineerd.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

HET ELECTRISCH OPTEKENEN VAN DIAGRAMMEN MET GEIJKT COÖRDINATENSYSTEEM

door B. G. DAMMERS, P. D. van der KNAAP en A. G. W. UITJENS.

621.317.755:621.3.012

Het construeren van diagrammen uit de resultaten van een serie metingen is een tijdrovende en aandacht vergende bezigheid. De electronentechniek, die in de laatste jaren leidde tot de constructie van rekenmachines die een deel van de werkzaamheid van de menselijke geest kunnen overnemen, biedt ook voor het bovenvermelde doel de mogelijkheid een apparaat te vervaardigen dat zeer snel metingen uitvoert en de bijbehorende diagrammen tekent.

Reeds enkele malen werden in dit tijdschrift apparaten besproken waarmede het mogelijk is diagrammen op het scherm van een kathodestraalbuis zichtbaar te maken [1] [2].

Het schrijven der diagrammen geschiedt door de „onafhankelijk veranderlijke", gemeten door een daarmee evenredige electrische spanning, periodiek van de minimale tot de maximale waarde te variëren. De „afhankelijk veranderlijke" (ook door een spanning gemeten) doorloopt dan eveneens periodiek een zeker gebied. Beide spanningen worden na versterking aan de platen voor de horizontale respectievelijk verticale afbuiging van een kathodestraalbuis toegevoerd, waardoor een kromme op het scherm zichtbaar wordt.

Bij de thans te beschrijven apparatuur wordt tegelijk met de opgenomen diagrammen een geijkt coördinatensysteem in de vorm van een raster weergegeven. Hierdoor is een nauwkeurige numerieke interpretatie van de verkregen krommen mogelijk geworden, hetgeen bij de vroeger gebouwde apparaten door het ontbreken van ijkpunten moeilijker en met geringer nauwkeurigheid kon worden uitgevoerd.

Hoewel de diagrammenschrijver ook voor andere, door electrische grootheden te meten variabelen kan worden gebruikt, zal verder alleen de toepassing voor het opnemen van karakteristieken van electronenbuizen worden besproken, waarbij dus de te meten grootheden reeds spanningen of stromen zijn. In de ontwikkelingsafdeling van electronenbuizen, waar veelvuldig nieuwe typen en variaties daarvan moeten worden onderzocht, is dit apparaat van groot nut gebleken.

Ten aanzien van de gebruikelijke methode — de puntsgewijze constructie van het diagram uit meteraanwijzingen — biedt het gebruik van de kathodestraalbuis voor dit doel het voordeel dat het opmeten van een karakteristiek zeer snel geschiedt. Dit is van groot belang wanneer bij de statische meting overbelasting en daardoor beschadiging van de te meten buis zou optreden.

Evenals bij de vroeger beschreven apparaten het geval was, wordt ineens een bundel I_a-V_a-karakteristieken voor verschillende waarden van de roosterspanning van de buis opgenomen. De roosterspanning werd daartoe bij de in noot [1]) vermelde apparatuur met behulp van een roterende commutator in snel tempo sprongsgewijs gevarieerd. Deze mechanische schakelmethode is hier door een electronische vervangen met het oog op de hogere schakelfrequentie, nodig voor het mede opnemen van het coördinatenraster.

In tegenstelling met de electronische schakelaar, door Douma en Zijlstra [2]) toegepast, worden in het thans te beschrijven apparaat daarvoor normale versterkbuizen gebruikt.

Principe

De voornaamste onderdelen waaruit de karakteristiekenschrijver is opgebouwd, zijn in het blokschema *fig. 1* aangegeven. De anode van de te onderzoeken buis T ontvangt van een wisselspanningsgenerator G en een gelijkspanningsbron V_a een periodiek veranderende positieve spanning. Deze spanning wordt tevens via een deflectieversterker A_H aan de platen voor de horizontale afbuiging van de kathodestraalbuis K toegevoerd. De spanning op de in de anodeketen opgenomen weerstand R wordt, eveneens via een versterker (A_V), aan de platen voor de verticale afbuiging van K toegevoerd. De coördinaten van het lichtend punt, dat ten gevolge van de veranderende anodespanning en -stroom op het scherm een

[1]) H. van Suchtelen, Toepassing van kathodestraalbuizen IV, Philips techn. T. **3**, 347, 1938.
A. J. Heins van der Ven, Onderzoek van eindversterkerbuizen, Philips techn. T. **5**, 65-72, 1940.

[2]) Tj. Douma en P. Zijlstra, Het opnemen van zendbuiskarakteristieken, Philips techn. T. **4**, 52-56, 1939.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

curve beschrijft, zijn dus op ieder moment evenredig met de momentele waarden van die twee electrische grootheden.

In de schakeling zijn verder gelijkspanningsbronnen V_{g2} en V_{g3} opgenomen, om het schermrooster respectievelijk het derde rooster van de buis de juiste spanning te geven, benevens een

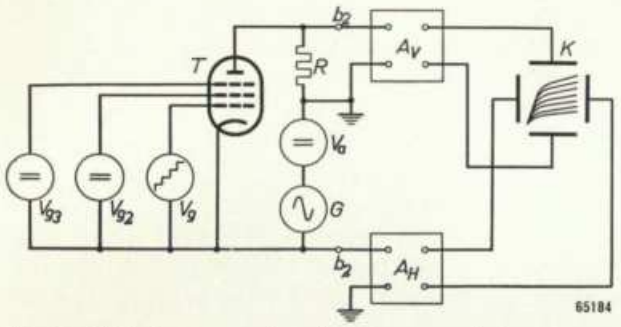


Fig. 1. Blokschema van de schakeling voor het meten van karakteristieken. T te meten buis; V_a gelijkrichter voor het leveren van de anodegelijkspanning; G wisselspanningsgenerator voor het aftasten van de I_a-V_a-karakteristiek; R weerstand waarop een spanning komt te staan, evenredig met de anodestroom van de buis T; K kathodestraalbuis; A_V versterker voor de verticale afbuiging van de kathodestraal; A_H versterker voor de horizontale afbuiging van de kathodestraal; V_g trapspanningsgenerator voor levering van de stuurroosterspanning van T; V_{g2}, V_{g3}: gelijkrichters voor de hulproosterspanningen van T.

trapspanningsgenerator V_g, die achtereenvolgens een aantal gelijkspanningen aan het stuurrooster levert, zodat kort na elkaar een aantal I_a-V_a-karakteristieken worden geschreven voor verschillende waarden van de parameter V_g.

Het schrijven van de karakteristiekenbundel wordt afgewisseld met het schrijven van de lijnen van het coördinatenraster. Om dit mogelijk te maken, zijn in de leidingen naar de deflectieversterkers A_H en A_V bij b_2 electronische schakelaars geplaatst (in fig. 1 niet getekend), waarover wij nog nader zullen spreken.

Het schrijven van de lijnen van het raster geschiedt op analoge wijze als het schrijven van de karakteristieken, met dit verschil dat in het eerste geval steeds één der twee afbuigspanningen constant wordt gehouden, terwijl de andere periodiek, in dit geval sinusvormig, varieert.

Per seconde worden 25 volledige beelden (karakteristieken met raster) geschreven. Elke beeldperiode is verdeeld in vier delen van $^1/_{100}$ seconde, verder kwartalen genoemd. In het eerste kwartaal wordt het verticale lijnenstelsel van het raster geschreven, in het derde kwartaal het horizontale lijnenstelsel, en in het tweede en vierde kwartaal de te meten karakteristieken.

De drie signalenparen, nl. voor de horizontale en verticale afbuiging a) van de karakteristieken, b) van de verticale lijnen van het raster, en c) van de horizontale lijnen daarvan, worden langs drie paar kanalen toegevoerd aan de boven reeds genoemde twee electronische schakelaars, die de paren beurtelings doorgeven aan de twee deflectieversterkers van de kathodestraalbuis.

De gelijkspanningscomponenten van deze drie signalen worden mede versterkt tot aan de uitgang van de electronische schakelaar. Hierdoor is het mogelijk de gelijkspanningscomponenten van de drie signalenparen te vergelijken. Bij omschakeling ontstaat nl. aan de uitgang van de schakelaar een spanningstoot wanneer de geschakelde spanningen onderling ongelijk zijn en deze stoot doet op het scherm een discontinuïteit in de geschreven kromme ontstaan. Het verdwijnen daarvan geeft aan dat de geschakelde spanningen gelijk zijn.

Gebruik makend van deze mogelijkheid kan men het coördinatenraster ijken, door de voor elke rasterlijn nodige gelijkspanning te vergelijken met een nauwkeurig bekende constante gelijkspanning, zoals bij de bespreking van de ijking zal worden toegelicht.

Na de schakelaars worden alleen de wisselspanningscomponenten door beide deflectieversterkers versterkt, het midden van het beeld stelt zich daardoor automatisch in op het midden van het scherm van de kathodestraalbuis.

Zoals reeds werd opgemerkt, geschiedt het overschakelen door twee identieke electronische schakelaars, H en V, die periodiek de benodigde signalen doorgeven naar de horizontale en verticale afbuigplaten (zie *fig. 2*). Deze schakelaars hebben ieder drie kanalen met beeldsignaalingangen b_1, b_2 en b_3 en drie schakelsignaalingangen s_1, s_2 en s_3. De drie

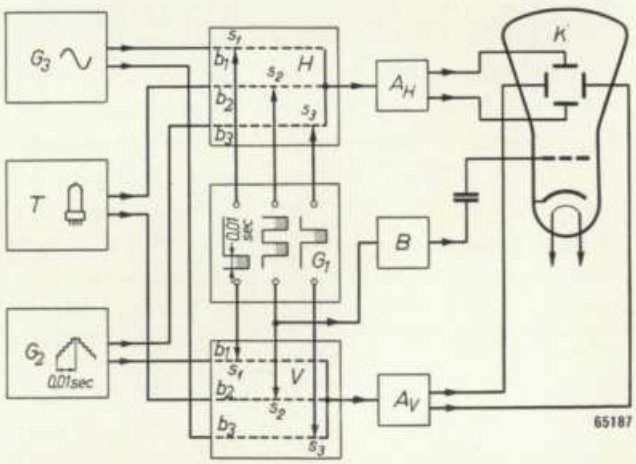


Fig. 2. Blokschema van de karakteristiekenschrijver. H electronische schakelaar voor de horizontale afbuiging; V idem voor verticale afbuiging; G_1 schakelsignaalgenerator; G_2 trapspanningsgenerator; G_3 generator 7020 Hz; A_H versterker voor horizontale afbuiging; A_V versterker voor verticale afbuiging; B intensiteitsregeling; K kathodestraalbuis; T te onderzoeken buis.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

kanalen voor de beeldsignalen worden periodiek geopend en gesloten doordat aan de schakelsignaalingangen blokspanningen van bepaalde vorm worden toegevoerd, die worden geleverd door de schakelsignaalgenerator G_1. De beeldsignalen voor het raster worden geleverd door een trapspanningsgenerator G_2 en een wisselspanningsgenerator G_3 met een hoge frequentie, nl. 7020 Hz. De vorm van de impulsen door de drie generatoren opgewekt is in fig. 2 aangegeven. De schakelsignaalgenerator G_1 levert negatieve impulsen voor het openen van de beeldkanalen. In het eerste kwartaal zijn de kanalen *1* geopend, de platen voor de horizontale afbuiging ontvangen een trapspanning, afkomstig van G_2, de platen voor de verticale afbuiging een sinusspanning afkomstig van G_3. Op het scherm van de kathodestraalbuis worden een reeks verticale lijnen geschreven.

In het tweede en vierde kwartaal zijn de kanalen *2* geopend en worden de karakteristieken geschreven. In het derde kwartaal zijn de kanalen *3* geopend, de platen voor de horizontale afbuiging ontvangen een sinusspanning, die voor de verticale een trapspanning, en er worden een reeks horizontale lijnen op het scherm van de kathodestraalbuis geschreven.

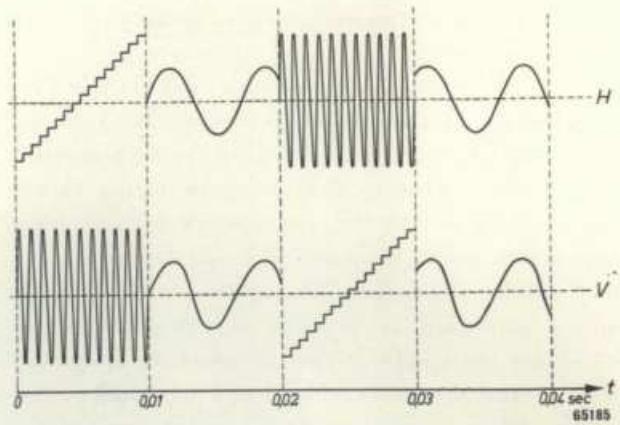


Fig. 3. Verloop der spanningen op de platen voor de afbuiging van de electronenbundel bij het schrijven van één karakteristiek met coördinaatraster. *H* spanning op de plaat voor de horizontale afbuiging; *V* spanning op de plaat voor de verticale afbuiging.

Het verloop van de spanningen op de beide afbuigplaten is schematisch aangegeven in *fig. 3*,

Fig. 4. Meet- en regelpanelen van de karakteristiekenschrijver. In het midden beneden de metalen koker, waarin zich de kathodestraalbuis type DW 16-2 bevindt. Rechts op de tafel de te meten buis, bovenaan op het middenpaneel de meters voor de gloeistroom en de schermroosterspanning van de te meten buis. Verder ziet men op het rechterpaneel, boven: contrôlemeters voor de schermroosterstroom, de anodestroom en de anodespanning. Daaronder: de regelknoppen voor de instelling van de trappen van de trapspanningsgenerator voor het raster. Op het linkerpaneel op dezelfde hoogte: de regelknoppen voor de trappen van de trapspanningsgenerator, die de roosterspanning van de te onderzoeken buis levert.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

in de veronderstelling dat slechts één karakteristiek wordt geschreven.

Zoals we hebben gezien, worden voor het schrijven van het raster trapspanningen gebruikt. Voor het geval dat 13 lijnen (12 intervallen) worden geschreven, is de frequentie van de opeenvolging van de trapjes $13 \cdot 50 = 650$ Hz. De versterkers moeten een aanzienlijk aantal harmonischen van deze frequentie met gelijke versterking doorgeven; met het oog op de uiteraard in breedte beperkte frequentieband der versterkers is het gewenst de frequentie van de trapjes zo laag mogelijk te houden, dus een zo klein mogelijk aantal beelden per seconde te kiezen. De onderste grens van de beeldfrequentie wordt bepaald door de persistentie van het scherm en van het oog en door de amplitude- en fazelineariteit bij lage frequenties van de versterkers en electronische schakelaars. 25 Hz bleek een goed compromis te zijn.

In het blokschema (fig. 2) is verder nog een „intensiteitsregeling" B aangegeven. Hiermede is het mogelijk de helderheid van het raster ten opzichte van de karakteristiekenbundel te veranderen. Zonder bijzondere maatregelen zouden de karakteristieken, wanneer de bundel slechts weinig krommen bevat, veel helderder worden weergegeven dan het raster, waardoor de fotografische opname van het schermbeeld overbelicht zou worden. Om dit te voorkomen wordt aan de Wehnelt-cylinder van de kathodestraalbuis via een versterker een bloksignaal toegevoerd, waardoor de intensiteit van de bundel in het tweede en vierde kwartaal wordt verminderd. Dit bloksignaal heeft dezelfde vorm als het signaal dat gebruikt wordt voor het openen van de beeldsignaalkanalen.

De gehele installatie is ondergebracht in panelen, die in rekken op een meettafel zijn gemonteerd, *fig. 4* geeft daarvan een foto. Rechts op het tafelblad is de te meten buis opgesteld. Beneden in het midden ziet men de metalen koker, waarin zich de kathodestraalbuis bevindt, de waarnemer op de afbeelding bekijkt het schermbeeld door de opening, waarvoor een camera geplaatst kan worden.

Fig. 5 toont de achterkant van de panelen. Onder de meettafel zijn de voedingsapparaten en de 200 W generator voor het aftasten van de karakteristiek van de te meten buis opgesteld.

De onderdelen van de meetopstelling zijn als gemakkelijk te verwisselen eenheden uitgevoerd, die onderling aangesloten worden met behulp van stekerpennen en bussen. Daar de gehele meetapparatuur nl. ruim 200 electronenbuizen bevat, moet bij een gemiddelde levensduur van 10 000 uur voor deze onderdelen gerekend worden met gemiddeld

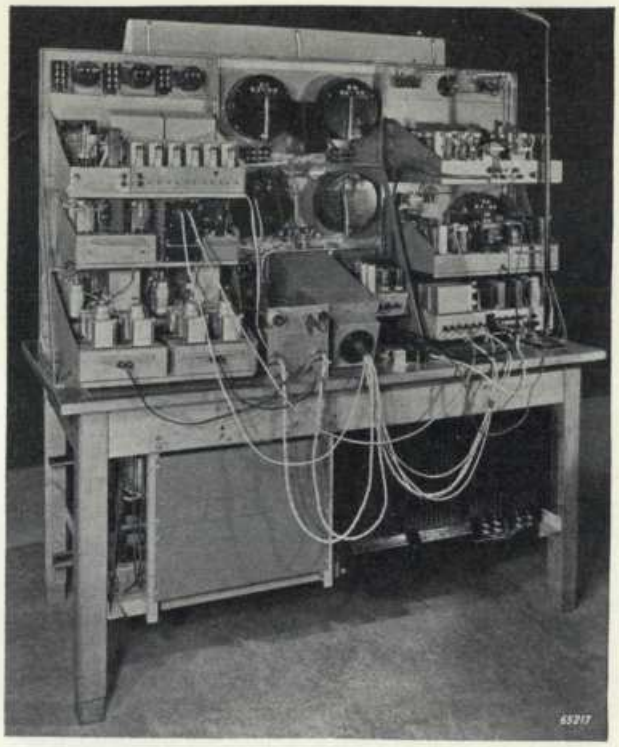


Fig. 5. Achterzijde van de meet- en regelpanelen van de karakteristiekenschrijver. Rechts boven de trapspanningsgenerator voor de roosterspanning van de te onderzoeken buis, links boven die voor het raster.

één storing per 50 uur. Om zo'n storing snel te kunnen opheffen zijn reserve-eenheden aanwezig.

Electronische schakelaar

Elk der schakelaars bevat zoals we zagen, drie kanalen. In één zo'n kanaal komen twee buizen voor, de geschakelde T_1 en de schakelende T_2 (*fig. 6*).

Meestal wordt voor het electronisch schakelen een penthode gebruikt, waarop aan het tweede rooster, in de periode dat de buis het geschakelde signaal moet doorgeven, een positieve spannings-

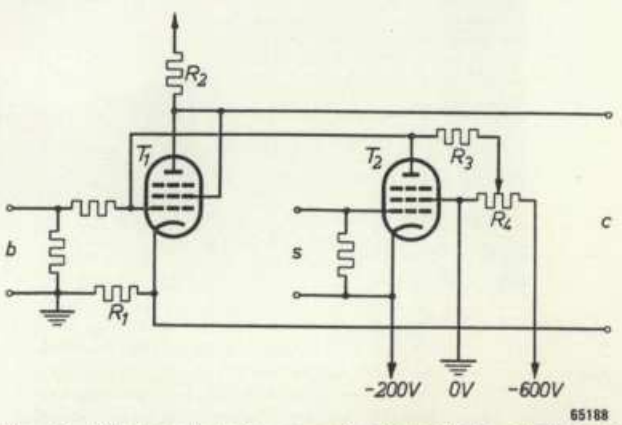


Fig. 6. Principeschakeling van de electronische schakelaar. T_1 geschakelde buis; T_2 schakelende buis, b ingang van het signaal, s ingang van het schakelsignaal, c uitgang van het signaal, aangesloten op de deflectieversterker.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

impuls wordt toegevoerd. Storingen in de schakelimpuls storen dan echter het doorgegeven signaal, doordat de versterkingsfactor van de geschakelde buis wordt beïnvloed.

Bij de hier toegepaste methode is gedurende het interval waarin de geschakelde buis T_1 open is, de buis T_2 afgeknepen. Het stuurrooster van T_1 ontvangt dan via de weerstand R_3 en de potentiometer R_4 een negatieve werkspanning, afkomstig van een gestabiliseerd voedingsapparaat van —600 V.

Gedurende het interval waarin de buis T_2 open is, is T_1 afgeknepen. Het rooster van T_1, verbonden aan de anode van T_2, heeft dan een spanning die slechts weinig hoger is dan de kathodespanning van T_2 worden verkregen, geschikt voor het sturen van de balansversterkers, geeft de kathodeweerstand een grote tegenkoppeling, waardoor de stabiliteit van de versterking in de buizen T_1 groot is. Dit is noodzakelijk omdat de te vergelijken signalen in dit deel van het circuit door verschillende buizen worden doorgegeven en de nauwkeurigheid van de ijking zou worden bedorven door variaties van de versterking in deze trap.

Schakelsignaalgenerator

Zoals reeds bij de bespreking van het principe is vermeld, levert de schakelsignaalgenerator drie verschillende signalen, bestaande uit negatieve

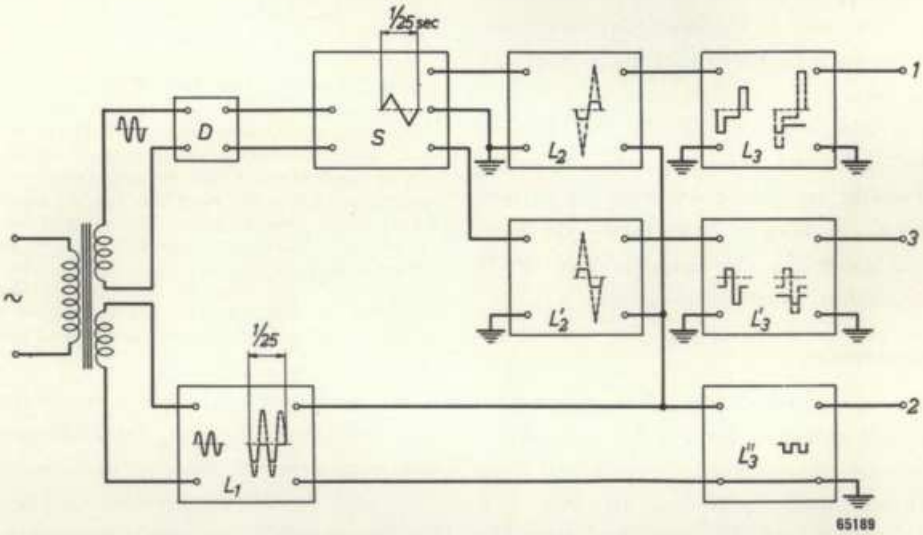


Fig. 7. Blokschema van de schakelsignaalgenerator. *L* begrenzers, *D* frequentiedeler, *S* generator van driehoekige spanningsimpulsen. Gestippelde golfvormen: zonder begrenzing; getrokken golfvormen: met begrenzing. De uitgangsklemmen *1*, *2* en *3* worden verbonden met de schakelsignaalingangen s_1, s_2 en s_3 van de electronische schakelaars.

van —200 V ten opzichte van aarde. Fluctuaties in de schakelimpuls, die bij *s* wordt toegevoerd, hebben dan wel invloed op de sterk negatieve stuurroosterspanning van T_1, maar worden niet doorgegeven, doordat T_1 toch afgeknepen is.

Met de potentiometer R_4 kan de juiste werkspanning voor T_1 worden ingesteld. De drie parallelgeschakelde buizen T_1, waarvan er steeds één open en twee dicht staan, hebben gemeenschappelijke kathode- en anodeweerstanden R_1 en R_2, zodat de signalen die in de drie kanalen bij *b* worden aangevoerd, langs dezelfde uitgang *c* de schakelaar verlaten.

De weerstanden R_1 en R_2 zijn even groot, zodat de uitgangsklemmen even grote, ten opzichte van aarde tegengesteld gerichte wisselspanningen krijgen, die over scheidingscondensatoren aan de ingang van de balansversterker voor de deflectie van de kathodestraal worden toegevoerd. Behalve dat aldus twee in tegenfaze verkerende spanningen spanningsimpulsen met een duur van $^1/_{100}$ sec. Om geen hinder van brommen te hebben zijn deze gesynchroniseerd met de netfrequentie (50 Hz). Een bromstoring, die op de een of andere wijze in de versterker ontstaat, zal namelijk een vervorming van het beeld op de kathodestraalbuis veroorzaken. Doordat wij de eventuele storing synchroon hebben gemaakt, uit zich dit slechts o.a. in het feit dat de rasterlijnen een licht gekromde vorm aannemen, hetgeen niet hinderlijk is. Zouden de storingen niet synchroon zijn, dan verplaatst de kromming zich langs de lijnen, hetgeen onmiddellijk opvalt en bij het fotograferen aanleiding geeft tot verbreding der lijnen, waardoor de nauwkeurigheid van de opmeting ongunstig wordt beïnvloed.

Het opwekken van de schakelsignalen geschiedt in verschillende stappen, die aan de hand van *fig. 7* zullen worden besproken.

Een sinusvormige wisselspanning van 50 Hz wordt toegevoerd aan een begrenzer L_1 en aan een fre-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

quentiedeler D. Deze laatste voert elke $^1/_{25}$ seconde een impuls toe aan een schakeling S, die met een frequentie van 25 Hz een driehoekige spanning opwekt. Deze driehoekige spanning wordt in tegenfaze toegevoerd aan twee begrenzers L_2 en L_2', die uit de driehoekige spanningen stukjes snijden, waardoor blokspanningen van de in fig. 7 getekende vorm ontstaan. Bij deze laatste spanningen worden signalen opgeteld, afkomstig van de begrenzer L_1. Wanneer de verschillen tussen de maximale en de minimale spanningen, door de begrenzers L_1 en L_2 resp. L_2' afgegeven, aan elkaar gelijk zijn, ontstaan aan de ingangszijden van L_3 resp. L_3' impulsen van de getekende gedaante, zoals men gemakkelijk kan nagaan. De begrenzers L_3 en L_3' snijden uit deze signalen, die een herhalingsfrequentie van 25 Hz hebben, negatieve blokspanningen met een duur van $^1/_{100}$ sec.

L_3'', eveneens een begrenzer, heeft ten doel de blokspanningen, geleverd door L_1, om te keren, zodat in het tweede en vierde kwartaal negatieve impulsen worden verkregen, waarmede de electronische schakelaars die de signalen van de te meten buis schakelen, worden geopend.

Trapspanningsgenerator

Worden aan de stuurroosters van een aantal versterkbuizen met gemeenschappelijke anodeweerstand blokvormige spanningen toegevoerd van gelijke frequentie, maar onderling in faze verschoven, dan ontstaat aan de gemeenschappelijke anodeweerstand een trapvormige wisselspanning. In *fig. 8* wordt dit schematisch verduidelijkt voor het geval van zes trappen. De grondfrequentie van de blokspanning, gesynchroniseerd met het net, bedraagt 50 Hz, terwijl iedere trapspanningsimpuls $^1/_{100}$ sec duurt. Alleen de oplopende trapspanning wordt gebruikt, de dalende wordt door de electronische schakelaar onderdrukt.

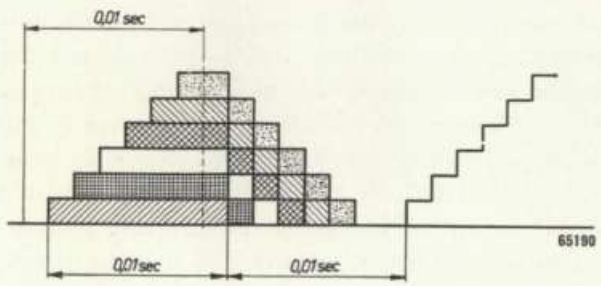


Fig. 8. Het opbouwen van een trapspanning uit zes gelijke, in faze verschoven blokspanningen.

De fazeverschuivingen tussen de opeenvolgende blokspanningen zijn onderling gelijk gekozen, zodat de treden van de trapspanningen even breed zijn. De lijnen worden dus alle gedurende gelijke tijdsintervallen geschreven en op het scherm even helder zichtbaar.

De in faze verschoven blokspanningen worden weer met behulp van begrenzers verkregen uit in faze verschoven sinusvormige spanningen, die ontstaan in circuits volgens *fig. 9*[3]). Twaalf van deze circuits,

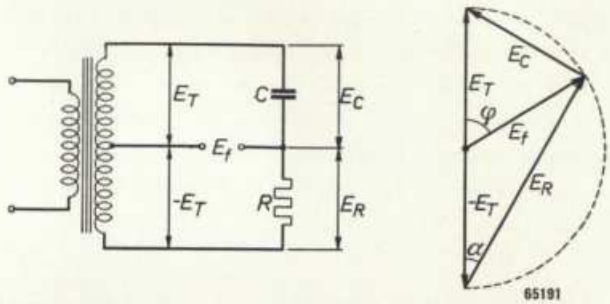


Fig. 9. Schakeling voor het verkrijgen van in faze verschoven wisselspanningen E van constante amplitude met bijbehorend vectordiagram. Tussen het midden van de secundaire wikkeling van een uit het net gevoede transformator en de verbinding van de condensator C met de weerstand R ontstaat een wisselspanning E_f, die ten opzichte van de transformatorspanning E_T over een door de keuze van R en C bepaalde fazehoek is verschoven. Daar de vector E_C loodrecht staat op E_R, ligt het uiteinde van de vector E_f op een halve cirkel met straal E_T, zodat voor alle 12 fazeverschuivende netwerken de amplitude van E_f steeds gelijk is aan die van E_T. (De weerstand van de transformatorwikkeling is klein verondersteld.)

met gemeenschappelijke transformator, leveren 12 onderling in faze verschillende sinusvormige wisselspanningen E_f, die aan de roosters van 12 buizen T_1 worden toegevoerd. (Zie het schakelschema *fig. 10*, waarin de circuits van twee van deze buizen zijn getekend.) De wisselspanningen E_f zijn aanzienlijk groter dan de roosterruimte van deze buizen (penthoden EF 40). Gedurende het grootste deel van de negatieve helft van de roosterwisselspanning is T_1 dicht; is de roosterspanning positief, dan is de buis verzadigd, met het gevolg dat de anodestroom blokvormig verloopt. De blokspanningen op de anodeweerstanden R_1 worden over condensatoren C_1 aan de roosters van 12 buizen T_2 (eveneens penthoden EF 40) met gemeenschappelijke anodeweerstand R_2 toegevoerd, versterkt en vervolgens in R_2 opgeteld. De schermroosterspanningen van de buizen T_2 zijn met de potentiometers R_3 voor iedere buis afzonderlijk instelbaar tussen + 100 en — 10 volt ten opzichte van de kathode. Aldus kunnen de anodestromen, en daarmede de hoogten van de trapjes, dus de afstanden tussen de rasterlijnen, worden gewijzigd. Om de anodestromen geheel nul te kunnen maken bleek het noodzakelijk het schermrooster een negatieve spanning ten opzichte van de kathode te geven.

[3]) De werking is o.a. beschreven in Philips techn. T. **12**, 91, 1950 (No. 3).

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Fig. 11 geeft een foto van de trapspanningsgenerator van het raster. Om de intervallen tussen de horizontale en de verticale lijnen onafhankelijk van elkaar te kunnen instellen, is deze generator

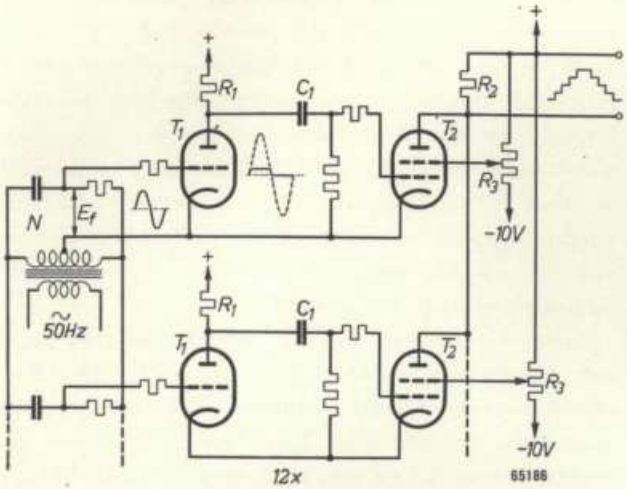


Fig. 10. Schema van de trapspanningsgenerator. N netwerk voor het verkrijgen van in faze verschoven sinusvormige wisselspanningen; T_1 versterkbuizen, die de in faze verschoven sinusvormige signalen omzetten in blokvormige, T_2 parallelgeschakelde buizen met gemeenschappelijke anodeweerstand R_2, die de in faze verschoven blokspanningen optellen, waardoor een trapspanning wordt verkregen.

tweevoudig uitgevoerd. De buizen van de eerste trap (T_1 in fig. 10) zijn daarbij gemeenschappelijk, die van de tweede daarentegen gescheiden. De instelling van de intervallen geschiedt met 2 maal 12 regelknoppen, die in fig. 4 op het rechterpaneel, bovenaan, zichtbaar zijn. Met de twee daaronder geplaatste knoppen zijn de amplituden van de twee trapspanningsgeneratoren regelbaar, zonder de onderlinge verhouding der trapjes te wijzigen.

De trapspanningsgenerator, die de roosterspanningen voor de te meten buis levert (V_g in fig. 1), is analoog geconstrueerd aan die welke de signalen voor het schrijven van de rasterlijnen opwekt. De instelknoppen van deze generator zijn op fig. 4 op het linkerpaneel te zien.

Deflectieversterkers

Deze versterkers zijn uitgevoerd als normale wisselspanningsbalansversterkers. Zij moeten frequenties vanaf 25 Hz (de beeldfrequentie) tot omstreeks 50 000 Hz (de frequentie van de hogere harmonischen van de trapspanningsgeneratoren) onvervormd en fazegetrouw weergeven. De buis- en andere parasitaire capaciteiten in het uitgangscircuit vormen daarbij de beperkende factoren, waarvan de invloed door corrigerende condensatoren is gecompenseerd. De meest gangbare methode om de invloed van de parasitaire capaciteiten klein te houden, nl. door het gebruik van kleine anodeweerstanden, kon hier om de volgende reden niet worden toegepast. De uitgangspanning, nodig voor de deflectieplaten van de kathodestraalbuis, moet groot zijn (circa 300 volt), zodat bij gebruik van kleine anodeweerstanden door de eindbuizen grote vermogens zouden moeten worden geleverd, die nutteloos in de weerstanden zouden worden gedissipeerd.

Door een correctie-schakeling, zoals ook door Carpentier[4]) is toegepast, konden de anodeweerstanden groot worden genomen (100 kΩ) en versterkbuizen (type CF 50) worden gebruikt die bij kleine vervorming grote wisselspanningen kunnen leveren. De amplitudeversterking is tussen 10 en 15 000 Hz constant binnen ± 2% (tussen 10 en 60 000 Hz: ± 20%), de fazedraaiing bedraagt minder dan ± 2° tussen 10 en 15 000 Hz.

De correctie is bij een balansversterker eenvoudig te verwezenlijken door in een der trappen de roosters van de versterkbuizen over een kleine condensator C_c te koppelen met de anoden van de bijbehorende buizen van de andere faze, op de wijze als bij neutrodynisering wordt toegepast. Terwijl

Fig. 11. Tweevoudige trapspanningsgenerator voor het tekenen van de rasterlijnen. Direct achter het paneel de 2 × 12 buizen van de beide tweede trappen. Rechts in twee rijen van 6 de buizen van de gemeenschappelijke eerste trap.

[4]) E. E. Carpentier, Een kathodestraaloscillograaf met twee balansversterkers, Philips techn. T. **9**, 202-210, 1947.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

echter bij neutrodynisering alléén de plaat-roostercapaciteit onschadelijk wordt gemaakt, voert men hier via de condensator C_c aan het rooster een extra spanning toe, die 90° in faze vóór is bij het signaal. De anodestroom wordt daardoor vergroot met de laadstroom van de anodecapaciteit.

Om een rechte frequentiekarakteristiek te geven, moet de capaciteit C_c van de corrigerende condensator in een bepaalde verhouding staan tot die van de roostercapaciteit, vermeerderd met de parasitaire capaciteit (samen C_0), en wel moet voldaan zijn aan de betrekking $C_0/C_c = R_gS$. Hierin stelt R_g voor de vervangingsweerstand van de parallelschakeling van de anodeweerstand van de buis in de voorafgaande versterktrap en de roosterlekweerstand van de buis in de laatste trap, S de steilheid van deze buis.

In ons geval was $R_g = 25$ kΩ, $S = 5$ mA/V, $C_0 = 300$ pF, zodat C_c ongeveer 3 pF moet genomen worden.

De corrigerende capaciteiten werden gerealiseerd met behulp van trimmers, in serie met een vaste condensator van 3,3 pF.

Bij deze schakeling moet men wel bedenken dat zowel de buis- en parasitaire capaciteiten als de corrigerende capaciteiten een belasting van de eindtrap vormen, die bij hoge frequentie een vergroting van de uitgangswisselstroom vergt. Het is daarom wenselijk door zorgvuldige montage de parasitaire capaciteiten zo klein mogelijk te houden.

Voedingsapparaten

Voor de goede werking van de karakteristiekenschrijver zijn gelijkstroombronnen van zeer constante spanning noodzakelijk. De spanning daarvan moet niet alleen onafhankelijk van de netspanning en -frequentie, maar bovendien rimpel- en bromvrij zijn. Verder moeten ze in een groot gebied regelbaar zijn en een kleine inwendige impedantie hebben.

De gebruikte voedingsapparaten zijn in principe gelijk aan die welke reeds in 1941 in dit tijdschrift beschreven zijn [5]). De van de netspanning onafhankelijke spanning werd daarbij verkregen door de uitgangspanning te vergelijken met de spanning van een droge batterij; het spanningsverschil daartussen beïnvloedt de weerstand van een regelbuis, die in de stroomketen is opgenomen op zodanige wijze dat de uitgangspanning nagenoeg constant blijft. Bij de hier gebruikte apparaten zijn de droge batterijen vervangen door afzonderlijke, met neon-stabiliseerbuizen constant gehouden spanningsbronnen. Verder is voor de regelbuis een penthode genomen, in tegenstelling met het vroeger beschreven apparaat, waarin een triode gebruikt werd. Daar de stabilisatie des te beter is naarmate de versterkingsfactor van de regelbuis groter is, wordt hierdoor een betere regeling bereikt, terwijl tevens de bromrimpel tot minder dan 1 mV wordt onderdrukt. (Voor details zie men het artikel in noot [5]) aangehaald.) Bij de aldus verkregen voedingsapparaten heeft een netspanningsvariatie van 5% slechts een variatie van 0,01% van de uitgangspanning tot gevolg.

Voor de voeding van de deflectieversterkers is het bromniveau echter nog te hoog. Om het verder te verminderen, zou een zeer grote afvlakcapaciteit vereist zijn. Met behulp van een zg. reactantiebuis [6]) kan men deze met een betrekkelijk kleine condensator realiseren. Bij een geschikte keuze van de elementen is de buis aequivalent met een capaciteit, die RS maal groter is dan de in de roosterkring opgenomen capaciteit. Hierin is R de grootte van een weerstand die in serie met deze capaciteit in de roosterkring is opgenomen, S de effectieve steilheid van de reactantiebuis. Door gebruik te maken van een penthode werd een factor $RS = 1800$ bereikt.

Voor de anodevoeding van de te meten buis is, behalve een gelijkspanningsbron V_a (fig. 1), een wisselspanningsgenerator G nodig, waardoor de anodespanning periodiek kan worden gevarieerd. De gebruikte generator bestaat uit een R-C-generator gevolgd door een krachtige balansversterker. Deze kan een vermogen van 200 W leveren, hetgeen noodzakelijk is om ook eindbuizen te kunnen meten. De frequentie kan worden geregeld tussen 700 en 1800 Hz, zij is asynchroon met de netfrequentie, waardoor de overgangen van één karakteristiek op een volgende (bij de met de netfrequentie synchrone sprongsgewijze verandering van de roosterspanning) over het scherm van de kathodestraalbuis verdeeld worden, zodat geen verbindingslijnen daartussen zichtbaar worden.

De R-C-generator bestaat uit een twee-trapsversterker, teruggekoppeld door een netwerk opgebouwd uit weerstanden en capaciteiten. Bij de frequentie waarbij de ingangspanning van het netwerk in faze is met de uitgangspanning, genereert de schakeling [7]).

---

[5]) H. J. Lindenhovius en H. Rinia, Een gelijkstroomvoedingsapparaat met gestabiliseerde spanning, Philips techn. T. **6**, 54-61, 1941.

[6]) Zie bijv. Philips techn. T. **8**, 47, 1946.

[7]) Zie bijv. J. J. Zaalberg van Zelst, Versterker met constante versterking, Philips techn. T. **9**, 30, 1947.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De aldus opgewekte sinusvormige wisselspanning wordt aan een versterker toegevoerd, waarvan de eindtrap wordt gevormd door een balansversterker met 2×2 parallelgeschakelde buizen, type EL 34. De maximale amplitude aan de uitgang van de versterker bedraagt bij 200 W vermogen circa 220 volt. De maximaal te bereiken variatie van de anodespanning bedraagt dus $2 \cdot 220\sqrt{2} = 620$ volt. Zoals het blokschema fig. 1 aangeeft, is in serie met deze generator een gelijkspanningsbron geschakeld. Beide spanningen zijn afzonderlijk regelbaar, zodat men elk willekeurig anodespanningstraject kan onderzoeken.

IJking van het raster

Voor de ijking van het raster wordt de te meten buis T (fig. 1) uitgeschakeld. De weerstand R uit fig. 1, aangesloten op de ingang b_2 van de electronische schakelaar V (fig. 2), wordt verbonden met een regelbare stroombron voorzien van een nauwkeurige mA-meter.

De spanningsdeler, verbonden met de ingang b_2 van de electronische schakelaar H (fig. 2), wordt aangesloten op een regelbare spanningsbron met nauwkeurige voltmeter. In plaats van een karakteristiekenbundel wordt dan op het scherm van de kathodestraalbuis een punt zichtbaar, waarvan de coördinaten nauwkeurig bekend zijn. Met behulp van dit punt wordt het raster als volgt geijkt.

Eerst schakelt men de bovengenoemde stroombron en spanningsbron uit, het lichtend punt geeft dan op het scherm de plaats van de oorsprong van het coördinatenstelsel aan. De oorsprong van het raster moet daarmee samenvallen, de instelling kan worden verkregen met behulp van de potentiometers R_4 (fig. 6) van de electronische schakelaars.

Vervolgens worden stroom en spanning van het ijkpunt ingesteld op de waarden behorend bij de eerste horizontale resp. verticale rasterlijn die men wil schrijven. Het snijpunt van deze lijnen moet nu samenvallen met het ijkpunt, de instelling geschiedt met de potentiometers R_3 (fig. 10). Achtereenvolgens worden aldus alle rasterlijnen ingesteld.

Meestal zal men zodanig instellen dat de afstand tussen twee opvolgende lijnen van het raster overeenkomt met gelijke spanningsverschillen op de klem b_2.

Het zal in het algemeen blijken dat de spanningsprongen aan de uitgang van de trapspanningsgenerator daarbij onderling niet geheel gelijk zijn ten gevolge van de kromming van de karakteristiek van de geschakelde buis van de electronische schakelaar. Evenmin zullen de rasterlijnen op het scherm van de kathodestraalbuis dan aequidistant zijn, omdat de afbuiging van de kathodestraalbuis niet geheel lineair met de spanning op de deflectieplaten verloopt. Dank zij de beschreven wijze van ijken ontstaan door deze beide afwijkingen geen fouten.

Electronische kruisdraad

Om de coördinaten van een interessant punt, bijv. een buigpunt of maximum in een karakteristiek te kunnen bepalen zonder tussen twee rasterlijnen te interpoleren, is het apparaat voorzien van een „electronische kruisdraad", die men over het scherm kan bewegen. Daartoe kan de trapspanningsgenerator van het raster worden vervangen door regelbare gelijkspanningsbronnen, waarvan de spanningen met twee draaispoelmeters kunnen worden gemeten. In plaats van het raster verschijnen dan op het scherm van de kathodestraalbuis twee coördinaatlijnen waarvan de coördinaatwaarden bekend zijn uit de aanwijzing van de draaispoelmeters. Deze meters zijn op het paneel direct boven de kathodestraalbuis gemonteerd (fig. 4).

De boven beschreven coördinatenbepaling met behulp van de kruisdraad is minder exact dan die met het raster, omdat er fouten kunnen insluipen ten gevolge van de ongelijkheid van de geschakelde buizen van de electronische schakelaars. Het gebruik van de kruisdraad is niettemin van nut wanneer men visueel de coördinaten van een punt wenst te bepalen. De fouten ten gevolge van de bovengenoemde oorzaak zijn nl. geringer dan die, welke voortvloeien uit het op het oog interpoleren tussen twee rasterlijnen. Bovendien heeft men, wanneer een groter nauwkeurigheid gewenst is, de mogelijkheid om de coördinaten van de kruisende lijnen, na de instelling, te ijken met de methode die voor het raster wordt toegepast.

Fig. 12 geeft een opname van het schermbeeld met kruisdraad, *fig. 13, 14, 15* en *16* zijn opnamen van raster en karakteristieken van ontvangbuizen voor televisie, die we hier reproduceren ten einde een indruk van de kwaliteit der diagrammen te geven.

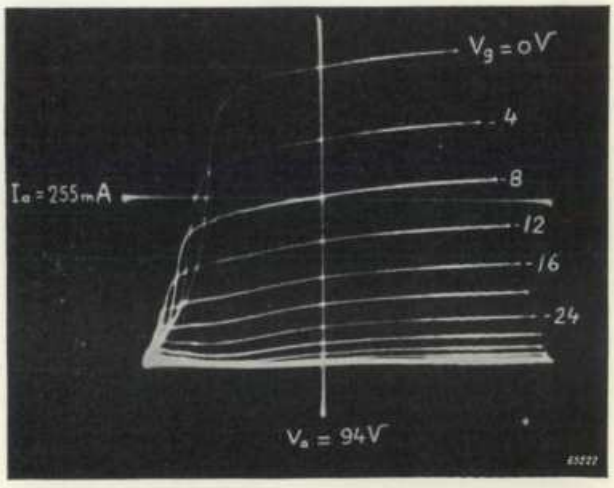


Fig. 12. Electronische kruisdraad op I_a-V_a-karakteristieken van de penthode voor televisie, PL 81.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

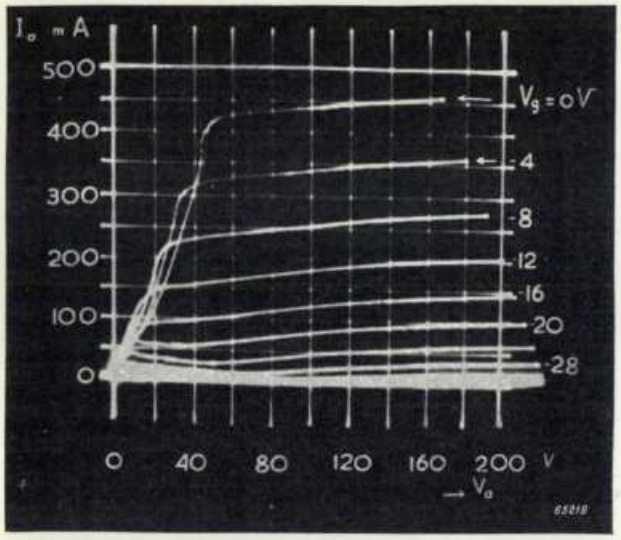


Fig. 13. I_a-V_a-karakteristieken van een penthode voor televisie type PL 81 (lijnuitgangspenthode). Schermroosterspanning 180 V.

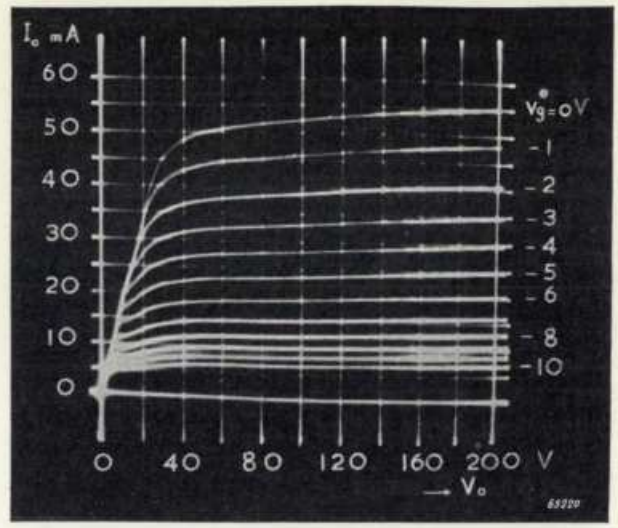


Fig. 14. I_a-V_a-karakteristieken van het penthode-deel van een triode-penthode type ECL 80. Schermroosterspanning 170 V.

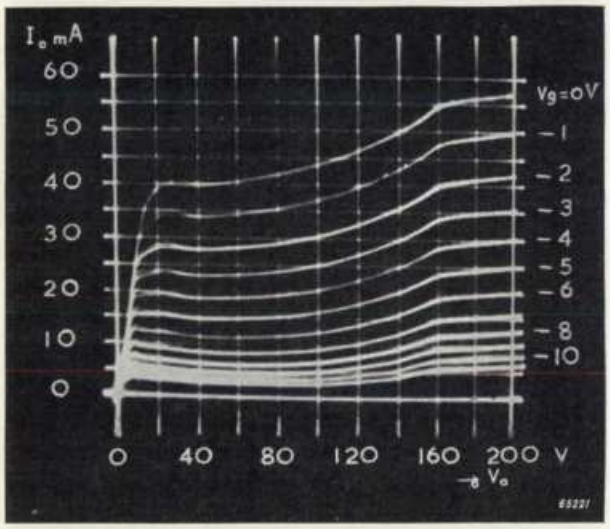


Fig. 15. Als fig. 14, doch het derde rooster met de anode verbonden.

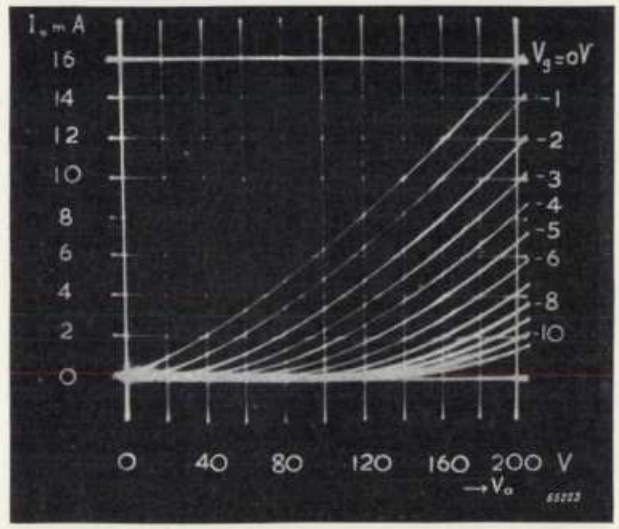


Fig. 16. I_a-V_a-karakteristiek van het triode-deel van een ECL 80.

Samenvatting. Een opstelling wordt beschreven waarmee op het scherm van een kathodestraalbuis tegelijkertijd een diagrammenbundel, bijv. de I_a-V_a-karakteristieken van een electronenbuis, en een geijkt coördinatenraster kunnen worden geregistreerd. In cycli van $^1/_{25}$ sec beschrijft het lichtend punt daarbij achtereenvolgens de verticale lijnen van het raster, de karakteristiekenbundel, de horizontale lijnen van het raster en nogmaals de karakteristiekenbundel. De signalenparen voor het schrijven van deze drie beelden worden door middel van twee electronische schakelaars aan de kathodestraalbuis toegevoerd. De ijking van het raster geschiedt door vergelijking van de ligging van de lijnen van het raster met die van het beeldpunt van een paar bekende gelijkspanningen, waarvan de bron in de plaats van de te meten electrische grootheden wordt aangesloten. De invloed van niet-lineariteiten in de apparatuur wordt zodoende geëlimineerd. De verkregen diagrammen kunnen op een fotografische opname met een nauwkeurigheid van 1% worden opgemeten. Met behulp van een „electronische kruisdraad", die door regeling van twee gelijkspanningen over het scherm van de kathodestraalbuis kan worden verplaatst, kunnen de coördinaten van een willekeurig punt zeer precies worden bepaald.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

HET AANBRENGEN VAN LAAGJES DOOR ELECTROPHORESE

door S. A. TROELSTRA.

621.359.3:537.363

De bedekking door electrophorese, waarbij de zeer kleine, in een suspensie aanwezige deeltjes door een electrisch veld worden getransporteerd en zich op een electrode afzetten, is reeds lang bekend. Hoe zich deze processen afspelen, heeft men beter leren begrijpen sinds men een dieper inzicht heeft gekregen in de verschijnselen die het algemene gedrag van suspensies bepalen. Door het gebruik van organische media is de electrophorese ontwikkeld tot een technisch bruikbare methode, die thans uitgebreide toepassing vindt bij de fabricage o.a. van radiobuizen.

De stoot tot de onderzoekingen die dit mogelijk gemaakt hebben en die door Verwey, Hamaker e.a. in het Philips-laboratorium te Eindhoven zijn uitgevoerd, werd gegeven door Prof. Dr. J. H. de Boer, die destijds aan dit laboratorium was verbonden.

Het verschijnsel van de electrophoretische bedekking kan gemakkelijk worden gedemonstreerd met de volgende proef. We dompelen twee electroden in een bakje met een tamelijk geconcentreerde suspensie van gemalen speksteen (een magnesiumsilicaat uit de natuur) in alcohol. Als electrodenmateriaal kiezen we grafiet of een electrochemisch moeilijk aantastbaar metaal. Brengen we nu gedurende enige seconden een gelijkspanning van enkele honderden volts aan, en heffen we daarna de electroden omhoog, dan zien we dat er zich in die korte tijd een laag speksteen, ongeveer 1 mm dik, op de anode heeft afgezet. De kathode is blank gebleven. Herhalen we nu terstond de proef na omkering van de stroomrichting, dan is het eerst gevormde depositum geheel of gedeeltelijk verdwenen, en in plaats daarvan is nu de andere electrode bedekt. Wanneer men zorg draagt de suspensie af en toe flink te roeren, laat zich dit spelletje talloze malen herhalen. De foto (*fig. 1*) geeft de bedekking van een grafietelectrode in verschillende stadia weer.

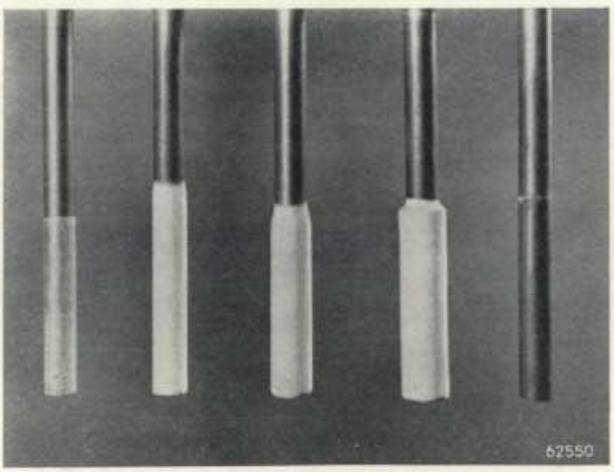


Fig. 1. Grafietelectrode, door electrophorese met speksteen bedekt. Geheel links: alleen gedompeld. Rechts daarvan: na een stroomdoorgang gedurende respectievelijk 1, 3 en 10 sec. Geheel rechts de electrode, waarop gedurende 3 sec een neerslag is gevormd, hetwelk daarna door stroomdoorgang gedurende 1 sec in tegengestelde richting is verwijderd.

Fig. 2. Het bezinken van een suspensie van kwarts in water. Van links naar rechts: na bezinktijden van respectievelijk 5 sec, 10 uur en 2 weken.

Uiterlijk gezien, vertoont dit procédé, waardoor ook isolerende stoffen neergeslagen kunnen worden, gelijkenis met het galvaniseren, het electrolytisch neerslaan van metalen op de kathode. In beide gevallen wordt het af te scheiden materiaal blijkbaar door het electrisch veld aangevoerd. Dit duidt er op, dat de deeltjes in de gebruikte suspensie electrisch geladen zijn.

Het depositum, dat zich uit de suspensie aan de electrode vormt, vertoont uiterlijk veel overeenkomst met het bezinksel dat zich na enige tijd uit een suspensie op de bodem van het vat afzet. *Fig. 2* laat zien wat er gebeurt wanneer we een suspensie van gemalen kwartspoeder (deeltjesdiameter ca 1-10 μ) in water, na krachtig schudden, rustig laten staan. In het bovenste gedeelte van de vloeistof treedt geleidelijk een opheldering op, die

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

echter niet scherp begrensd is, doordat deeltjes van verschillende grootte met verschillende snelheid bezinken. Onder in het flesje nemen we een verdichting waar, en op de bodem een langzaam aangroeiend sedimentlaagje. Na verloop van tijd is een stevig sediment ontstaan. Wanneer men dit door krachtig schudden of roeren van de bodem losmaakt, heeft men de suspensie in haar oorspronkelijke toestand teruggekregen.

Brengen we het kwartspoeder niet in water maar in tolueen, dan verloopt het proces geheel anders: we zien na schudden het poeder in samenhangende vlokken snel bezinken (*fig. 3*). Spoedig ontstaat

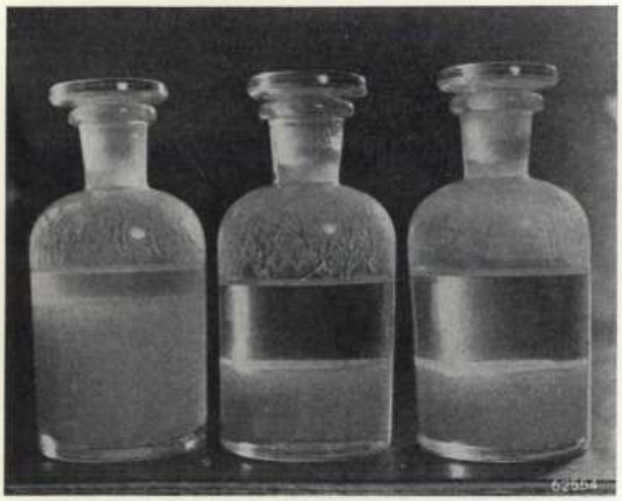


Fig. 3. Het bezinken van een suspensie van kwarts in tolueen. Van links naar rechts: na bezinktijden van respectievelijk 5 sec, 10 uur en 2 weken. In deze instabiele suspensie vlokken de deeltjes onmiddellijk uit en de vloeistof wordt reeds na korte tijd helder. Men lette ook op het „karnemelk-effect" op de wand van de fles.

er een heldere bovenlaag, door een scherpe grenslaag van de suspensie gescheiden. Het grensvlak beweegt zich steeds langzamer naar beneden, totdat het ten slotte nagenoeg tot rust is gekomen. Het neerslag is nu veel minder samenhangend dan dat van het eerste geval en het dwarrelt bij geringe beweging weer op. Het blijkt bovendien dat men de vlokken, die zich in de vloeistof hebben gevormd, ook niet door krachtig schudden geheel uiteen kan doen gaan, zodat men de oorspronkelijke fijne verdeling van het poeder in dit milieu nimmer terugvindt. Men spreekt in het laatste geval van een instabiele, in het eerste geval van een stabiele suspensie.

Ook bij de electrophorese kan het onder bepaalde omstandigheden, waarover wij nog uitvoeriger zullen spreken, voorkomen dat het depositum weinig samenhang vertoont, zodat een groot gedeelte in dikke klodders van de electrode afglijdt. In wezen geschiedt de vorming van een laag door electrophorese op dezelfde wijze als de vorming van het sediment in de zojuist beschreven proeven door de werking van het zwaartekrachtveld. Voor een goed begrip der verschijnselen van de electrophorese is het daarom van belang eerst in te gaan op de eigenschappen van suspensies in het algemeen.

Stabiliteit van suspensies

Suspensies kunnen stabiel dan wel instabiel zijn. Dit verschil willen we eerst bespreken. Verschijnselen van stabiliteit en instabiliteit zijn reeds lang bekend in de kolloïdchemie en uitvoerig bestudeerd aan systemen met deeltjes beneden de microscopische zichtbaarheid.

Er bestaat geen principieel verschil tussen deze zogenaamde kolloïde oplossingen (solen) en suspensies, en een scherpe grens tussen beide is niet te trekken. Het voornaamste verschilpunt ligt in de grootte van de deeltjes die de gedispergeerde faze vormen. Voor soldeeltjes is een diameter van 0,1 μ als een maximum te beschouwen, terwijl in een suspensie een afmeting van 1 μ ongeveer als een minimum geldt. In verband hiermede bezinken de deeltjes in een suspensie vrij spoedig, dwz. binnen een tijdsverloop van enige uren. Bij solen daarentegen kan het bezinken enkele dagen vergen, of indien de deeltjes klein genoeg zijn, vrijwel geheel uitblijven. Dit geldt feitelijk alleen voor stabiele systemen, die voldoen aan de voorwaarde dat er geen samenkleven van de deeltjes onderling optreedt. Bij een instabiel systeem is er wel samenkleven; er vormen zich dan aggregaten (vlokken, coagula), die veel sneller dan de oorspronkelijke deeltjes „sedimenteren". Aan de sedimentatiesnelheid alléén is dus niet te zien of we met afzonderlijke deeltjes dan wel met aggregaten van fijnere te maken hebben — nog afgezien van het feit dat de sedimentatiesnelheid ook afhangt van het soortelijk gewicht.

Om uit te maken of een gegeven systeem stabiel dan wel instabiel is, moet men daarom behalve op de sedimentatiesnelheid nog letten op andere eigenschappen, waarin deze systemen van elkaar verschillen. We noemen hier slechts de stevigheid van het sediment, het sedimentvolume en de wijze waarop de suspensie langs een wand afloopt (de strepen aan de binnenzijde van een geledigde karnemelkfles zijn typisch voor een „gevlokte" suspensie).

De eigenschappen van suspensies kunnen worden verklaard door de veronderstelling dat om de deeltjes een electrische dubbellaag aanwezig is.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Wij zullen allereerst laten zien hoe men zich het ontstaan daarvan voorstelt en vervolgens hoe men, uit de als gevolg van de laag optredende krachten, de stabiliteit kan verklaren.

Ontstaan van de dubbellaag

Uitvoerige onderzoekingen hebben bevestigd dat het oppervlak van de gedispergeerde deeltjes in het algemeen een ladingsoverschot bevat (dus niet neutraal is), zulks in tegenstelling met het inwendige, hetzij dat dit uit neutrale moleculen is opgebouwd, hetzij dat door de afwisseling van positieve en negatieve bouwstenen een neutraal geheel gevormd is [1]).

In het grensvlak zijn verschillende processen mogelijk die tot het genoemde ladingsoverschot voeren. Zo kan van de zoëven genoemde geladen bouwstenen, die in oplossingsevenwicht in geringe concentratie ook in de vloeistof voorkomen, één soort sterker gebonden worden dan de andere. Ofwel er worden ionen gevormd door reactie van het oorspronkelijke deeltjesoppervlak met het milieu. En ten slotte kunnen ook al of niet opzettelijk toegevoegde vreemde ionen uit de vloeistof worden gebonden.

Met de oppervlaktelading — hoe dan ook ontstaan — correspondeert een aequivalente lading van tegengesteld teken in de vloeistof, in de gedaante van een aantal beweeglijke ionen, die tegelijkertijd onderhevig zijn aan de electrische attractie van de zijde van hun partners op de wand èn aan een thermische diffusie, die hen gelijkmatig over de vloeistof tracht te verdelen.

Het resultaat van deze invloeden samen is dat het deeltje omzwermd is door een „dampkring" van tegenionen, gewoonlijk „wolk" genoemd, waarin de ladingsdichtheid naar buiten toe steeds geringer wordt. Samen met de oppervlaktelading vormen deze ionen de reeds genoemde electrische dubbellaag.

Voorwaarde voor het ontstaan van de dubbellaag is dus wel, dat de vloeistof min of meer ioniserend kan werken, maar het is niet beslist noodzakelijk dat het materiaal van het deeltje zelf ioniseerbaar is.

Veelal zal men het chemische karakter van het materiaal in de bouw van de dubbellaag weerspiegeld vinden. Zo zal kwarts (SiO_2) in water aan het oppervlak kiezelzuur (H_2SiO_3) vormen, dat dissocieert volgens de vergelijking $H_2SiO_3 \rightleftarrows SiO_3^{--} + 2\,H^+$, waarbij de twee H^+ionen in het medium overgaan en het SiO_3^{--} ion aan het oppervlak achter blijft. De andere dissociatiemogelijkheid: $SiO(OH)_2 \rightleftarrows SiO^{++} + 2\ OH^-$ komt alleen in zeer sterk zuur milieu (geringe OH-concentratie) enigszins tot uiting, met andere woorden: kwarts heeft een uitgesproken negatief karakter.

Rutiel (TiO_2) is meer amphoteer van aard, zodat reeds een spoor zuur voldoende is om het oppervlak positief te laden, volgens de formule $H_2TiO_3 \rightleftarrows TiO^{++} + 2\ OH^-$.

Zirkoon (ZrO_2) neigt nog sterker dan rutiel tot een positieve lading, al is ook daar een spoor zuur in het medium gewenst.

Als verdere voorbeelden noemen we nog Al_2O_3 en Fe_2O_3. Al_2O_3 is zeer duidelijk amphoteer. In het oppervlak kan men zich met water $Al_2O_3.H_2O = 2\,AlO.OH$ gevormd denken, dat op twee manieren kan dissociëren:

$$AlO^+ + OH^- \rightleftarrows AlO.OH \rightleftarrows AlO.O^- + H^+.$$

IJzeroxyde (Fe_2O_3) is meer positief en dissocieert dus voornamelijk volgens $FeO.OH \rightleftarrows FeO^+ + OH^-$. Een stof met amphoteer karakter zal in suspensie onder zekere condities, bijv. bij een bepaalde p_H, evenveel positieve als negatieve ionen (of ionengroepen) in het oppervlak hebben, dus in totaal ongeladen zijn. Men zegt, dat dan het ladingsnulpunt of het isoëlectrische punt is bereikt.

De aard van het medium zal dus in het algemeen een grote invloed op de hoeveelheid en de verdeling van de ionen hebben, zodat zelfs het teken van de lading kan verschillen. In tolueen bijv. is de ionisatie van kwarts uiterst gering, waardoor de dubbellaag zeer weinig ontwikkeld is. Ten slotte wijzen wij er op, dat het bij zeer zwak polaire stoffen vaak nodig is door toevoeging van sterk adsorbeerbare ionen te zorgen voor voldoende lading van het oppervlak. Bij de electrophoretische bedekking gebruikt men gewoonlijk alcoholen of ketonen als suspensiemilieu. Weliswaar zijn deze vloeistoffen veel minder dissociërend dan water, maar in het algemeen gelden dezelfde gezichtspunten [2]).

Verklaring van de stabiliteit

Als twee gesuspendeerde geladen deeltjes elkaar naderen, zullen de tegenionenwolken elkaar doordringen en vervormen. Het is niet eenvoudig in te zien of de deeltjes elkaar dan zullen aantrekken of afstoten, maar met behulp van een gedetailleerde theorie konden Verwey en Overbeek [3]) ten slotte aantonen dat een afstoting resulteert, waarbij bijv. voor bolvormige deeltjes de potentiële energie ongeveer exponentieel met de afstand der deeltjes afneemt.

---

[1]) Zie bijv. J. Alexander, Colloid Chemistry, Reinhold, New York 1931; H. R. Kruyt e.a., Colloid Science I, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (in druk).

[2]) E. J. W. Verwey, Properties of suspensions, especially in non-aqueous media, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 618-624, 1941; The electrical double layer of oxidic substancese specially in non-aqueous media, ibidem 625-633.

[3]) E. J. W. Verwey en J. Th. G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1948.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De grootte van de afstoting is verder afhankelijk van de afmeting van de deeltjes en van het electrolyt-gehalte van het medium.

Behalve de door de bouw van de dubbellagen bepaalde afstotende kracht is er echter ook een aantrekkende kracht aanwezig, de zg. Van der Waals-London attractie. Deze is een gevolg van de fluctuerende verdeling van de lading in atomen (ook in neutrale) en de daarmee gepaard gaande inductie van dipolen in naburige atomen. De corresponderende attractie-energie Φ kan, voor niet te grote waarden van de afstand r tussen twee atomen (moleculen), worden voorgesteld door $\Phi = \lambda/r^6$, waarin λ een constante is, waarvan de waarde afhangt van de eigenschappen van deze atomen (moleculen). Als men met atoom- of molecuulverzamelingen heeft te maken, is de attractie-energie mede afhankelijk van de vorm en de grootte der deeltjes en neemt zij langzamer, maar toch altijd nog zeer snel, af met de afstand van het deeltjesoppervlak.

Ten slotte is er op de allerkleinste afstanden, dus als de atomen elkaar „raken", altijd weer afstoting ten gevolge van de onderlinge doordringing van de electronenbanen.

Wanneer zowel aantrekkende als afstotende krachten werkzaam zijn, moet men deze samenstellen om het resulterende effect te vinden [4]). Uit het bovenstaande volgt dat de attractie het voor de kleine afstanden wel altijd winnen moet. Slechts bij uitzondering zullen de omstandigheden zo zijn dat bij iedere afstand van twee deeltjes de afstoting overheerst. In *fig. 4*, waar de potentiële energie tegen de afstand is uitgezet, is dit laatste geval door kromme *a* geïllustreerd; men heeft dan zeker te maken met een stabiele suspensie.

Is de afstoting echter klein (kromme *c*) dan treedt persé coagulatie op; het systeem is dus instabiel. Zeer interessant is het blijkbaar algemene geval, dat er op grotere afstand repulsie is en op kleine afstand attractie; de kromme (*b*) vertoont dan een maximum (*S*), een „energiedrempel", die door de partners overwonnen moet worden vóór er aaneenkleven mogelijk is. Het systeem heeft dus wel een zekere stabiliteit, afhankelijk van de hoogte van het maximum, maar toevallig of opzettelijk uitgeoefende krachten kunnen de deeltjes in het minimum (*F*) doen belanden.

Als men het milieu wijzigt, bijv. door keuze van een ander oplosmiddel of door toevoeging of ontrekking van electrolyt, is het mogelijk dat de energiekromme van het ene type overgaat in het andere en dat dus de stabiliteit van karakter verandert.

Nog even terugkerend naar onze voorbeelden: het systeem kwarts in water is te beschrijven met een kromme van het type *b* (fig. 4), het stelsel kwarts in tolueen met een kromme van het type *c*; versterken we de ionisatie aan het kwartsoppervlak door een weinig NaOH aan het water toe te voegen, dan is misschien een kromme type *a* te bereiken. Het blijkt dat er in de lagere alcoholen en ketonen voldoende ionisatie is om te komen tot een energiekromme van het type *b* of zelfs *a*.

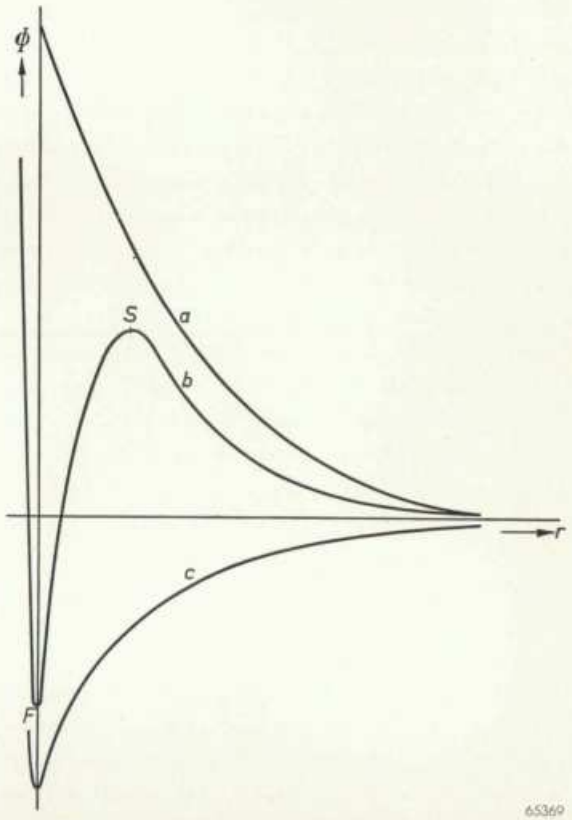


Fig. 4. Het verloop van de potentiële energie als functie van de onderlinge afstand van twee deeltjes,
a) voor een stabiele suspensie,
b) voor een suspensie die voor kleine deeltjesafstanden (grotere concentratie) instabiel wordt,
c) voor een instabiele suspensie.

Sedimentatie in suspensies

Met behulp van het boven gegeven globale inzicht in het wezen van de stabiliteit, is het niet moeilijk in te zien waarom juist een stabiele suspensie onder invloed van de zwaartekracht een dicht, compact sediment oplevert. In zulk een stabiel systeem zinken de deeltjes namelijk afzonderlijk, en die welke het eerst beneden aankomen, zullen voorlopig blijven zweven op een afstand waarbij hun gewicht evenwicht maakt met de afstotende krachten, die verdere nadering tegenwerken. (We nemen hierbij aan, dat de bodem

[4]) H. C. Hamaker, A general theory of lyophobic colloids, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 1015-1026, 1936 en **56**, 3-25, 1937; A system of colloid phenomena, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 727-747, 1937.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

hetzelfde ladingsteken heeft als de deeltjes, en dat voor de wisselwerking tussen deeltje en bodem ongeveer hetzelfde geldt als tussen twee deeltjes onderling.)

Het gewicht van het deeltje betekent de aanwezigheid van een derde energieterm, die in het energiediagram is voor te stellen door een rechte door de oorsprong; bij deze zowel als bij de andere lijnen is steeds de helling een maat voor de uitgeoefende kracht [5]). Naarmate er meer deeltjes bezinken en met hun gewicht (via de afstotingskrachten) op de onderste drukken, neemt deze derde term sterk toe, dwz. de helling van de rechte wordt zeer groot. Wat dit voor gevolgen heeft wordt duidelijk als we de oorspronkelijke energiekromme en de laatste sommeren. In *fig. 5* is een kromme van het type *b* met de gravitatieterm gecorrigeerd voor een aantal drukken, die direct samenhangen met de sedimenthoogte. Zoals men ziet, wordt de oorspronkelijke curve met het toenemen van de laagdikte steeds meer opgetild. De afstand r_M van de ordinaatas tot het minimum M is blijkbaar onder deze omstandigheden de gemiddelde afstand van de deeltjes. Het verschil tussen het maximum S en het minimum M vermindert geleidelijk, totdat ze beide tegelijk verdwijnen. Reeds voordat deze situatie is bereikt, zal het verschil S—M zo klein worden dat de deeltjes ten gevolge van de warmtebeweging de

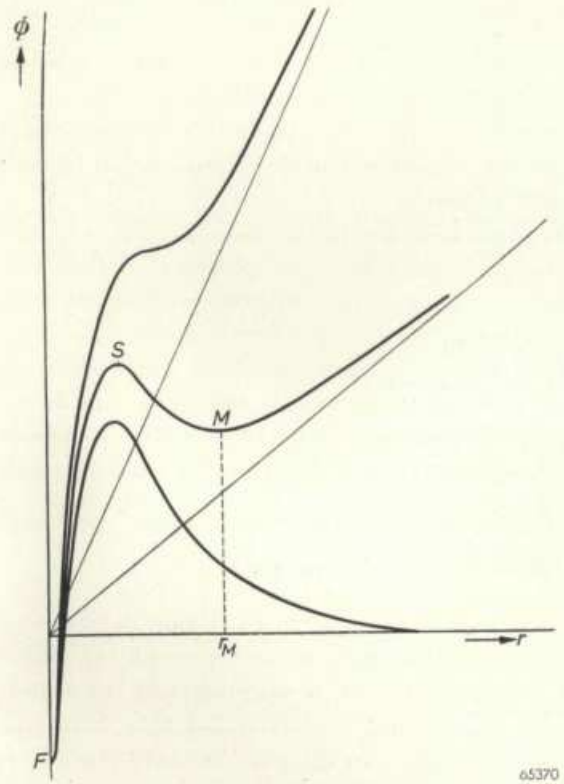


Fig. 5. Als fig. 4*b*, waarbij rekening is gehouden met de samendrukking ten gevolge van de zwaartekracht. Naarmate de krommen steiler lopen komen het minimum M en het maximum S dichter bij elkaar te liggen en ontstaat gemakkelijker een aggregaat.

[5]) H. C. Hamaker, The influence of particle size on the physical behaviour of colloidal systems, Trans. Faraday Soc. **36**, 186-192, 1940.

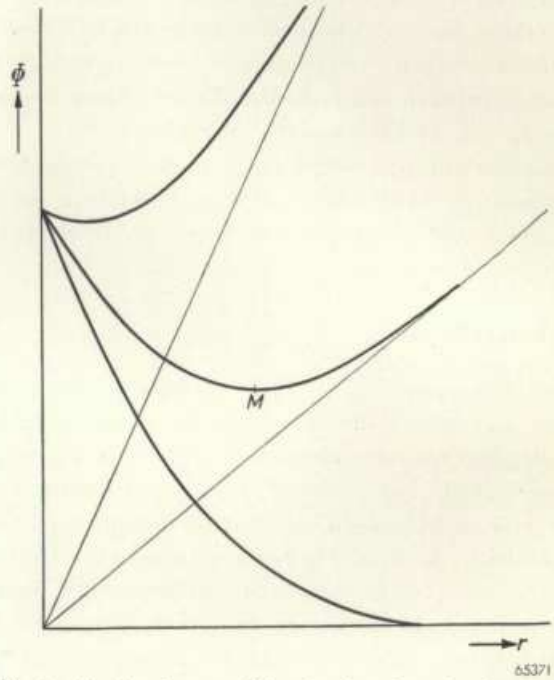


Fig. 6. Als fig. 4*a*, waarbij rekening is gehouden met de werking van de zwaartekracht.

een na de ander van M over S zullen worden gestoten en dan terecht zullen komen in het energieminimum F; er is dan van aaneenkleven sprake. Samenvattend kan men zeggen dat zich in een stabiele suspensie van het type *b* bij de bodem van het vat eerst een geconcentreerde suspensie vormt, dat deze suspensie geleidelijk toeneemt in concentratie en afneemt in stabiliteit, totdat van onderaf de deeltjes regelmatig in de gecoaguleerde toestand overgaan.

Door opheffing van het zwaartekrachtveld — kantelen van de fles — kunnen we wèl de oorspronkelijke kromme *b* herstellen, doch het is in het algemeen niet mogelijk de reeds verenigde deeltjes op deze wijze te scheiden; daartoe zijn grotere krachten nodig, zoals door schudden of trillen kunnen worden uitgeoefend.

Bij een sediment gevormd uit een suspensie type *a* zal kantelen van de fles de deeltjes wel ten opzichte van elkaar doen verschuiven: de laag vloeit, zij het vaak zeer langzaam en de deeltjes gaan geleidelijk verder uiteen. *Fig. 6* geeft de met fig. 4*a* analoge krommenschaar voor dit geval.

Wordt daarentegen het sediment uit een instabiele suspensie (type *c*) gevormd, dan ontstaat een

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

zeer ijle structuur met weinig samenhang, daar iedere toevallige aanraking al tot samenkleven leidt. In een stabiele suspensie hadden de deeltjes tot op het laatste ogenblik gelegenheid zich te voegen in een zeer compacte structuur. De dubbellagen hebben hier een direct contact der deeltjes voorkomen en langs elkaar glijden mogelijk gemaakt; zij werken dus als een soort smeermiddel. Bij een instabiele suspensie daarentegen heeft al vóór het volledig bezinken een gedeeltelijke vereniging onder vorming van vlokken plaats gevonden.

Voor we nu een vergelijking maken tussen het bezonken en het langs electrophoretische weg verkregen neerslag, moeten we eerst op de electrophorese zelf ingaan.

De electrophorese

De electrophorese — het transport van een deeltje in een kolloïde oplossing of in een suspensie, ten gevolge van een electrisch veld — is als verschijnsel reeds lang bekend; men vond hierin één der eerste aanwijzingen omtrent de ladingstoestand van kolloïde deeltjes. Op het eerste gezicht schijnt het een eenvoudig gebeuren. Immers, het lijkt voldoende om de electrische kracht K, uitgeoefend op de lading q door het veld F, gecompenseerd te denken door de wrijvingskracht die het deeltje in het medium ondervindt, en die volgens een formule van Stokes voor een bolvormig deeltje $6\pi\eta av$ bedraagt (η = viscositeit van het medium, v de snelheid, a de straal van het deeltje), dus evenredig is met de snelheid. Men kan dan schrijven:

$$K = qF = 6\pi\eta av, \quad \text{of } v = \frac{qF}{6\pi\eta a} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

In werkelijkheid is de theorie van de electrophorese veel ingewikkelder, want de tegenionen, die in de andere richting gaan, remmen door de wrijving van de door hen meegesleepte vloeistof het deeltje; de tegenionenwolk zelf wordt vervormd en bovendien beweegt er steeds een dunne laag vloeistof ook met het deeltje mede [6]).

De potentiaal aan de grens van deze medebewegende vloeistof gerekend ten opzichte van een punt in het medium op grote afstand van het deeltje (de zogenaamde electrokinetische potentiaal ζ), die vanzelfsprekend sterk afhangt van de oppervlaktelading en van de structuur van de tegenionenwolk, bleek theoretisch een zeer bruikbare grootheid, naast de verhouding van de deeltjesstraal en de „dikte" van de dubbellaag.

[6]) J. Th. G. Overbeek, Advances in Colloid Science III, 97-135, New York, 1950.

Uitvoerige berekening geeft voor de beweeglijkheid u van een bolvormig deeltje in de suspensie een formule van de gedaante:

$$u = \frac{v}{F} = \frac{\varepsilon\zeta}{6\pi\eta} \cdot f(\varkappa a, \zeta),$$

waarin ε de diëlectrische constante van het medium voorstelt. $\varkappa$ is een bekende grootheid uit de theorie van de electrolyten. $1/\varkappa$ komt vrijwel overeen met de effectieve „dikte" van de dubbellaag, dwz. die afstand van het oppervlak, waarop men zich eenvoudigheidshalve alle diffuse tegenionenlading in één vlak geconcentreerd kan denken.

De functie $f(\varkappa a,\zeta)$ neemt voor grote deeltjes, zoals in onze suspensies, de waarde 1.5 aan, zodat we kunnen schrijven:

$$u = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta} .$$

Slechts met vereenvoudigende veronderstellingen kunnen we hieruit weer een formule van het type (1) afleiden, nl.:

$$u = \frac{q}{4\pi\eta\, a(1 + \varkappa a)} .$$

Ter orientering diene, dat de waarde van a gewoonlijk tussen 10^{-4} en 10^{-3} cm zal liggen en die van $\varkappa$ tussen 10^4 en 10^6 cm^{-1}, zodat de snelheid vaak aanzienlijk kleiner is dan de waarde die uit formule (1) zou volgen.

Wanneer men nu tussen twee in een suspensie gedompelde electroden een spanningsverschil aanbrengt, zal er door die suspensie een stroom gaan vloeien, terwijl de gesuspendeerde deeltjes zich naar één der electroden bewegen. (Naar welke electrode hangt van het teken van de lading af; om de gedachten te bepalen, zullen we verder aannemen dat q negatief is en de deeltjes dus naar de anode bewegen.)

Het electrophoretisch bedekken

Na de uitvoerige bespreking van de vorming van een sediment onder invloed van een gravitatieveld, kunnen we over de vorming van een bedekkingslaag met behulp van electrophorese kort zijn. Het mechanisme van dit tweede verschijnsel is in hoofdzaak gelijk aan dat van het eerste, de werkende kracht heeft nu echter een electrische oorzaak [7]).

[7]) J. H. de Boer, H. C. Hamaker en E. J. W. Verwey, Electro-deposition of a thin layer of powdered substances, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 662-665, 1939.
H. C. Hamaker en E. J. W. Verwey, The rôle of the forces between particles in electro-deposition and other phenomena, Trans. Faraday Soc. **36**, 180-185, 1940.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Dezelfde krommen als fig. 5 en 6 gelden voor het verloop van de potentiële energie.

In dit verband willen wij de kromme *b* echter iets nader en wel quantitatief beschouwen.

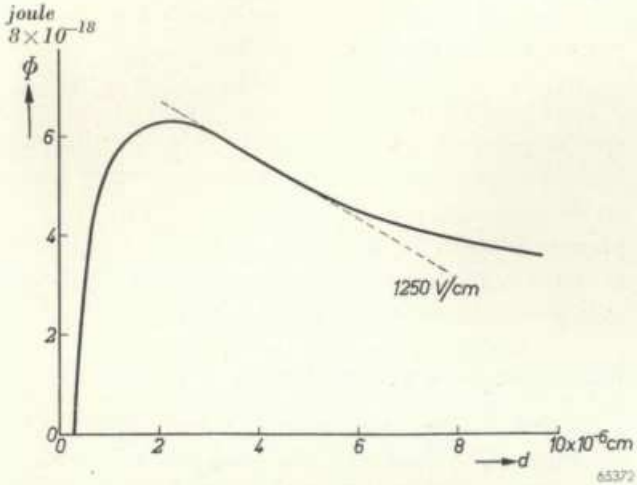


Fig. 7. Potentiële energie van twee bolletjes voorzien van oppervlaktelading en ionenwolk, uitgezet tegen de afstand d van hun oppervlakken. Voor de numerieke berekening is genomen: $\varepsilon = 26\,\varepsilon_0$ F/m [8]) (aceton), $\zeta = 100$ mV, $a = 10^{-4}$ cm, $\varkappa = 10^5$ cm^{-1}, terwijl aan de Van der Waals-London constante een plausibele waarde is toegekend.

In *fig. 7* is de potentiële energie van twee bolletjes uitgezet tegen de afstand van hun oppervlakken. Aan de constanten die afstoting en aantrekking bepalen, zijn plausibele waarden toegekend, ze leiden tot een kromme van het type van fig. 4*b*. We merken op, dat rechts van het maximum de helling van de energiekromme de grootte aangeeft van de afstotende kracht, die de deeltjes op elkaar uitoefenen, dus ook van de kracht die juist voldoende is om onderlinge verwijdering te beletten.

De helling in het buigpunt van de kromme is evenredig met de kracht die minstens nodig is om het deeltje tegen de „energieberg" op te slepen. De veldsterkte F die daarvoor vereist is, blijkt 1250 V/cm te bedragen. De vraag rijst of het mogelijk is deze betrekkelijk grote veldsterkte te realiseren.

In principe is dit natuurlijk steeds mogelijk, door de spanning tussen de electroden voldoende hoog op te voeren. Men kan plaatselijk echter ook met een betrekkelijk klein spanningsverschil een grote veldsterkte verkrijgen, namelijk in de omgeving van een cylindrische electrode van kleine diameter.

Wij zullen het veldverloop thans berekenen voor een opstelling met twee coaxiale cylindrische electroden. Wanneer we randeffecten verwaarlozen, kunnen we aannemen dat het veld alleen afhankelijk is van de afstand r tot de as van de cylinders, en onveranderlijk in de richting evenwijdig aan de as. Noemen we γ het soortelijk geleidingsvermogen van de suspensie, l de hoogte van de cylinder, dan bedraagt de stroom I die een cylindermantel op afstand r van de as passeert:

$$I = 2\pi r l \gamma F. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In een homogene suspensie heeft γ overal dezelfde waarde, zodat F blijkbaar omgekeerd evenredig is met r.

Door integratie vindt men de potentiaal E als functie van de afstand r tot de as:

$$E = \int_{R_1}^{r} F\,dr = \frac{I}{2\pi l\gamma} \ln \frac{r}{R_1} \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarin R_1 de straal van de binnenelectrode voorstelt.

In *fig. 8* zijn potentiaal en veldsterkte grafisch uitgezet voor een spanningsverschil van 200 volt tussen cylindrische electroden met stralen van

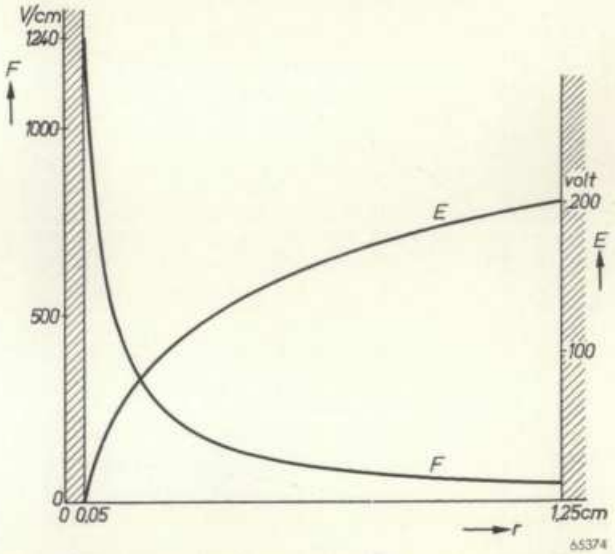


Fig. 8. Waarden van de potentiaal E en de veldsterkte F in de ruimte tussen twee coaxiale cylinders als functie van de afstand r tot de as, bij een spanning van 200 volt tussen de cylinders.

0,05 en 1,25 cm. Bij deze maten blijkt de veldsterkte aan het oppervlak van de binnenste electrode 1240 V/cm te bedragen.

Dit spanningsverloop verkrijgt men dus wanneer het geleidingsvermogen γ overal in het vat dezelfde waarde heeft.

Door de electrophorese op zichzelf ontstaan er, ook in een cylindrische opstelling, geen plaatselijke concentratieverschillen der deeltjes in de suspensie, zoals men misschien op het

[8]) Wij gebruiken hierbij eenheden van het gerationaliseerde Giorgi-systeem. ε_0, de diëlectrische constante in vacuum, bedraagt $10^7/4\pi c^2 = 8{,}855 \cdot 10^{-12}$ F/m, waarin c de voortplantingsnelheid van het licht in vacuum voorstelt.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

eerste gezicht geneigd zou zijn aan te nemen. Is de concentratie der deeltjes c, dan is het aantal dat een cylindermantel op afstand r van de as passeert:

$$2\pi r l \cdot uFc. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Nu was F omgekeerd evenredig met r, volgens vergelijking (2), terwijl de beweeglijkheid u constant moet worden verondersteld. Het aantal passerende deeltjes is dus onafhankelijk van r, in een cylindrische schil treden evenveel deeltjes van de buitenkant binnen als er aan de binnenkant uitgaan, zodat het aantal deeltjes in de schil niet toeneemt.

Nu heeft men in vele gevallen waargenomen dat ondanks roeren, bij constante electrodenspanning, de stroomsterkte geleidelijk daalt. Schijnbaar heeft dus de afgezette laag een hogere weerstand dan de suspensie. Dientengevolge neemt het spanningsverval binnen het depositum toe.

Kromme *2* in *fig. 9* geeft het potentiaalverloop in het vat in de veronderstelling dat zich rondom de binnenste electrode een laag gevormd heeft waarin het geleidingsvermogen 5 maal zo klein is als in de suspensie.

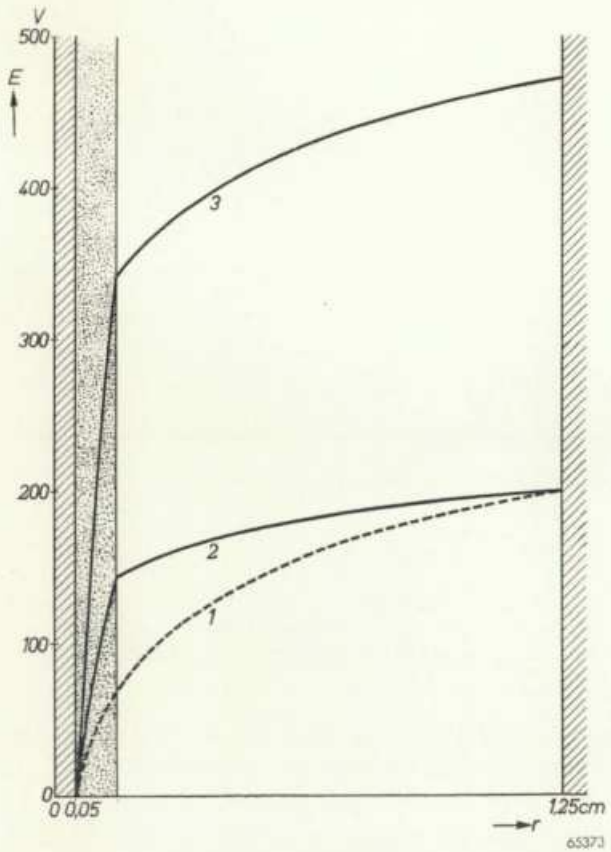


Fig. 9. Waarde van de potentiaal E in een cylindrische opstelling voor electrophoretische proeven. *1*: bij het aanleggen van een electrodenspanning van 200 volt; *2*: wanneer zich een laag ter dikte van 0,1 cm heeft gevormd, terwijl de electrodenspanning constant wordt gehouden; *3*: idem terwijl de stroomsterkte constant wordt gehouden en de spanning ten gevolge van het toenemen van de weerstand is opgelopen.

Er zijn aanwijzingen dat de weerstand van de laag geen eenvoudige ohmse weerstand is. Daar er ten gevolge van het electrische veld een vervorming in de tegenionensfeer rondom elk deeltje ontstaat, hetgeen neerkomt op een polarisatie, is het niet verwonderlijk dat met wisselstroom vaak een veel lagere waarde voor de weerstand wordt gevonden dan met gelijkstroom. Evenwel zijn alle bijzonderheden samenhangend met de weerstand nog geenszins verklaard.

Evenals bij de sedimentatie nemen de op de deeltjes uitgeoefende krachten in de laag voortdurend toe, doordat immers de buitenwaarts gelegen lagen op de onderliggende drukken. Maar bij de electrophorese kunnen bovendien de krachten in bepaalde gevallen nog aanzienlijk toenemen door de geleidelijk stijgende veldsterkte binnen de laag.

Het electrophoretisch rendement

Bij het vormen van een laag door middel van electrophorese verliezen de deeltjes hun lading niet, wanneer ze op de electrode aankomen, evenmin als bij de aankomst op de bodem ten gevolge van de werking van de zwaartekracht. We kunnen de afzetting beschouwen als een ophoping van — bijv. negatieve — deeltjes aan de electrode (anode), waarbij het met hun verplaatsing overeenkomende stroomtransport (wet van Kohlrausch) bewerkt wordt door secundaire processen aan die electrode. Indien deze laatste uit een weinig edel materiaal bestaat, bijv. uit koper of nikkel, dan levert hij nieuwe ionen (Cu^{++} of Ni^{++}), die in de omgeving van de electrode de aangevoerde lading neutraliseren. Is de electrode van edel metaal of grafiet vervaardigd, dan nemen uit het oplosmiddel gevormde ionen (bijv. H^+) deze taak over, terwijl hun partners (OH^-) aan het oppervlak ontladen worden.

Het is er dus juist zo mede, als met de ophoping van sulfaationen (SO_4^{--}) bij electrolyse van een sulfaatoplossing. Aan een platina anode wordt dan een oplossing van zwavelzuur (H_2SO_4) gevormd. Het verschil is alleen dat de deeltjes in een suspensie bij hetzelfde proces als „monsterionen" tot een laag aaneenkoeken, terwijl de neutraliserende lading — de tegenionenwolk dus — tussen de deeltjes ruimschoots plaats vindt. De „dikte" van de dubbellaag is bijv. van de orde 10^{-6} cm, de deeltjesgrootte 10^{-4} cm.

De uiterlijke zichtbaarheid suggereert een analogie met een afgescheiden metaallaagje. Daarbij worden evenwel door primaire ontlading van ionen atomen gevormd en een vaste phase met geheel andere eigenschappen is het resultaat.

Bij een simpele electrolyse is de hoeveelheid afgescheiden stof A in verhouding tot de stroom

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

I gegeven door de constante verhouding van gewicht en lading van het betrokken ion. Dit „equivalent gewicht" is evenwel bij de electrophorese een factor die door de toevallige ladingstoestand van het kolloïd wordt bepaald en bovendien door het aandeel dat de deeltjes aan het totale ladingstransport hebben, dus door hun beweeglijkheid u en de som van de beweeglijkheden van alle ladingsdragers, alles vermenigvuldigd met de respectievelijke concentraties. Algemeen geldt, als c de concentratie is van de gesuspendeerde stof, dat door een cylindermantel op afstand r van de as per tijdseenheid een gewichtshoeveelheid passeert, gelijk aan

$$A = 2\pi l r c u F.$$

Verder was volgens formule (2):

$$I = 2\pi l r \gamma F,$$

zodat $A/I = cu/\gamma$, waarin $u = \varepsilon\zeta/4\pi\eta$.

Uit deze formule blijkt, zoals reeds door Hamaker[9]) werd opgemerkt, dat de per tijdseenheid neergeslagen hoeveelheid evenredig is met:

1) de beweeglijkheid u van de deeltjes, een grootheid die typisch is voor de gebruikte suspensie;
2) de concentratie c van de gesuspendeerde deeltjes;
3) de stroomsterkte I, die op haar beurt weer evenredig is met het oppervlak $2\pi rl$ van de electrode.

Verder is de hoeveelheid omgekeerd evenredig met het geleidingsvermogen γ van de vloeistof. Het is dus van belang alle overtollige electrolyt, dwz. andere ionen dan behorend bij de deeltjes en hun tegenionen, zoveel mogelijk te weren, zonder evenwel de ladingstoestand van het deeltjesoppervlak te sterk te reduceren (invloed op ζ !).

Bij de bereiding van suspensies van bijv. ZrO_2, ThO_2 of Al_2O_3 wordt het poeder wel gekookt met zoutzuur, om het aantal geïoniseerde groepen in het oppervlak te vergroten. Daarna is een grondig uitwassen van het teveel aan electrolyt noodzakelijk.

We hebben in het bovenstaande gezien, hoe bij suspensies van het type van kromme b (in fig. 4) een vast neerslag ontstaat. Bij suspensies van het type a, waarbij de deeltjes bij nadering niet in een potentiaaldal vallen, zeer stabiele suspensies dus, kan men verwachten dat na het verdwijnen van het electrisch veld de deeltjes zich weer van elkaar zullen verwijderen. Inderdaad kan men in zo'n geval wel eens waarnemen dat de laag langzaam in dikke druppels van de electrode afvloeit. In andere gevallen echter is de inwendige wrijving in de laag zo groot, dat ten gevolge van de verdamping van het oplosmiddel een zekere stevigheid ontstaat, vóórdat er van een merkbare vervorming sprake is. In het algemeen zijn dus zowel suspensies van het type a als van het type b voor electrophoretische bedekking te gebruiken.

Andere factoren die een rol spelen bij de electrophoretische bedekking

Onderdrukking van gasontwikkeling

Men zal zich misschien afvragen, waarom niet steeds de voorkeur wordt gegeven aan waterige suspensies, wanneer een behoorlijke stabiliteit gewenst is. In deze systemen zal immers de dubbellaag beter ontwikkeld zijn dan in alcoholen of aceton, media die in het begin van dit artikel werden genoemd.

Het blijkt echter dat in waterige milieus bij de vereiste veldsterkte door electrolytische ontleding een zeer hinderlijke gasontwikkeling optreedt, die putjes in de laag veroorzaakt of zelfs de hele afzetting onmogelijk maakt. De genoemde organische vloeistoffen hebben, terwijl zij toch voldoende polair zijn, het voordeel dat zij tegelijk als depolarisator werken, dwz. door chemische reactie zowel de ontwikkeling van H_2 als van O_2 kunnen onderdrukken.

Ook bij gebruik van organische media kunnen er echter ondanks de geringe oplosbaarheid van de meeste zouten in de bedekkende laag wel putjes ontstaan, als er een te grote hoeveelheid electrolyt is toegevoegd (bijv. om stabiliteit te verkrijgen).

Droging, hechting en krimp

Een ander voordeel van de organische oplosmiddelen is hun snelle verdamping, waardoor de laag, uit het bad geheven, na enkele seconden al een zekere stevigheid verkrijgt.

Van technisch belang is de vraag of de laag bij het drogen krimp vertoont en of deze gelijkmatig is dan wel gepaard gaat met scheuren. Deze scheuren worden veroorzaakt door de werking van de oppervlaktespanning van de vloeistof in de capillaire holten van de laag.

Zowel om de stevigheid van de laag te bevorderen als om het optreden van scheurtjes tegen te gaan wordt aan de suspensie in vele gevallen een zogenaamde „binder" toegevoegd, bijv. een genitreerde cellulose, die het hanteren van de eenmaal gevormde laag zeer vergemakkelijkt. Bovendien

[9]) H.C. Hamaker, Formation of a deposit by electrophoresis, Trans. Faraday Soc. **36**, 279-287, 1940.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

is dan tevens een goede hechting van de laag aan de drager verzekerd. Gemakshalve hebben wij in het voorafgaande deze hechting niet als een afzonderlijk probleem behandeld. In werkelijkheid is er een onderscheid met de hechting van de deeltjes onderling, maar slechts bij uitzondering zijn daardoor bijzondere maatregelen noodzakelijk.

Structuur van de laag

Feitelijk hangt de vastheid van de laag en dus ook de krimp af van de wijze waarop de deeltjes gestapeld zijn. We bespraken reeds uitvoerig hoe een stabiele suspensie een dicht gepakt depositum oplevert. Nu is het gevaar niet denkbeeldig dat bij een te grote veldsterkte de deeltjes de tijd missen om deze gunstige onderlinge ligging in te nemen, maar voortijdig op elkaar gedrukt worden in het minimum F, waardoor de structuur meer die van een coagulum nadert.

In sommige gevallen kan men de structuur van de laag beïnvloeden door tijdens de vorming de veldsterkte, en daarmee de krachten op de deeltjes in de laag, op te voeren. Zoals wij bij de bespreking van fig. 9, kromme *2*, hebben gezien, neemt de veldsterkte in de laag toe wanneer men de electrodenspanning constant houdt. Wil men de veldsterkte nog sterker laten toenemen, dan moet men de spanning tijdens de vorming van de laag opvoeren.

Ten gevolge van het toenemen van de weerstand van het bad met de dikte van de gevormde laag kan men nu de opstelling zodanig inrichten dat dit automatisch plaats vindt, namelijk door niet de electrodenspanning, maar de stroom in het bad constant te houden. Het potentiaalverloop in het bad wordt dan als weergegeven in fig. 9, kromme *3*, waaruit men ziet dat de veldsterkte in de laag nog sterker toeneemt dan bij het constant houden van de spanning het geval is. Het constant houden van de stroom kan worden bewerkstelligd door het bad op te nemen in de anodekring van een radiobuis met een vlakke I_a-V_a-karakteristiek.

Toepassingen

De onderzoekingen die tot de bovengeschetste inzichten hebben geleid, en waarbij theorie en practijk elkaar wederkerig hebben bevrucht, hebben een bedrijfszekere toepassing van de electrophorese mogelijk gemaakt. Wij willen daarvan thans enkele voorbeelden noemen.

Een machine voor de electrophoretische bedekking van gloeidraden met isolerend materiaal, meestal aluminiumoxyde, is afgebeeld in *fig. 10*. Deze gloeidraden worden gebruikt voor indirecte verhitting van oxydekathoden, men ziet ze in *fig. 11* vóór en na het bedekken.

Dikwijls is bij de vervaardiging van deze kathoden

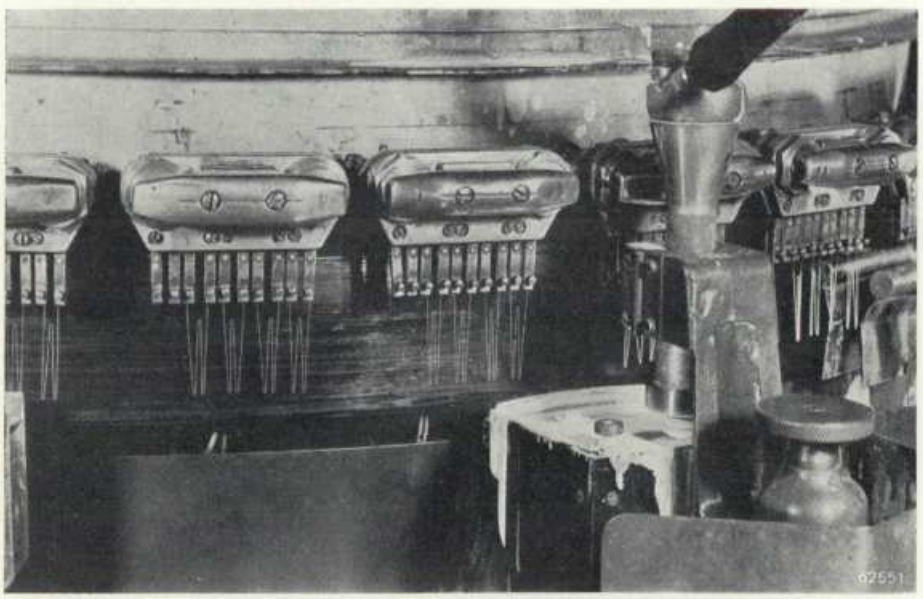


Fig. 10. Het electrophoretisch bedekken van gloeidraden met aluminiumoxyde. De gloeidraden, bevestigd in houders, worden door een stapsgewijze ronddraaiende schijf boven een bak gebracht, waarin zich de suspensie bevindt. De bak wordt naar boven bewogen tot de gloeidraden ondergedompeld zijn, waarna automatisch de spanning gedurende de juiste tijd wordt aangelegd. Nadat de bak gedaald is, worden de electrophoretisch bedekte gloeidraden tussen een spleetvormige opening gebracht (geheel rechts op de foto zichtbaar), waar de eerste droging door een luchtstroom wordt bevorderd. Bij de verdere bewerkingen worden de gloeidraden geleidelijk verhit totdat de laag voldoende droog is. De foto is genomen tijdens de beweging van de gloeidraadhouders.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

zelf ook reeds gebruik gemaakt van electrophorese, namelijk om het metaal te bedekken met $BaSr(CO_3)_2$. In beide gevallen is er een nabehandeling nodig om de bedekkingslaag voor haar eigenlijke doel

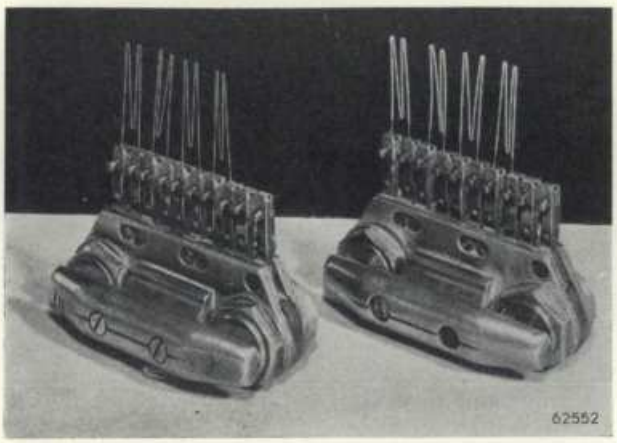


Fig. 11. Twee houders met gloeidraden, links: nog niet bedekt, rechts: bedekt.

geschikt te maken. Het Al_2O_3 wordt gegloeid, zodat het tot een stevige massa samensintert. Bij het pompen van de radiobuis worden de carbonaten ontleed, waarbij de oxyden ontstaan, die bij hogere temperatuur tot electronenemissie in staat zijn.

Een andere toepassing van de electrophoretische bedekking vindt men in de rubberindustrie, waarbij de emulsie (latex) op een oppervlak wordt neergeslagen, waarna de laag wordt gevulcaniseerd.

In de conservenindustrie wordt het lakken van het inwendige van blikken bussen wel met behulp van electrophorese uitgevoerd [10]). Deze bussen worden daartoe gevuld met een negatieve emulsie die ontstaan is door het dispergeren van de lak met behulp van ammonia. De inhoud wordt dan in contact gebracht met een centrale kathode, terwijl de bus zelf als anode dienst doet. Nadat er enkele seconden stroom is doorgevoerd, kan de bus worden geledigd en uitgespoeld. De binnenwand is dan bedekt met een melkachtige, goed hechtende laag emulsie, die na droging en behandeling in een oven het uiterlijk van een normale laklaag krijgt. Het merkwaardige van deze laatste toepassing is, dat een taaie, op zichzelf moeilijk te verwerken vloeistof op het metaal wordt neergeslagen uit een dunne gemakkelijk te gieten vloeistof.

[10]) C. G. Sumner, The anodic deposition of oleo-resinous lacquers, Trans. Faraday Soc. **36**, 272-278, 1940.

Samenvatting. Bij de electrophoretische bedekkingsmethode worden door het electrisch veld microscopisch kleine deeltjes uit een suspensie op de electrode afgezet. De mogelijkheid om een goede laag te verkrijgen hangt nauw samen met de stabiliteit van de gebruikte suspensie, die weer bepaald is door de aard van het milieu en van de gesuspendeerde stof. De vorming van de laag wordt verder beïnvloed door de vorm van de electroden, de aangelegde spanning, het geleidingsvermogen en het depolariserend vermogen van het milieu, terwijl een grote verdampingsnelheid van het oplosmiddel gunstig is.

De electrophoretische bedekking wordt o.a. op grote schaal toegepast bij de fabricage van gloeikathoden voor radiobuizen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

OVERZICHT VAN RECENTE WETENSCHAPPELIJKE PUBLICATIES DER N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN

Van deze publicaties, voor zover niet met een sterretje * gemerkt, verstrekt de Administratie van het Natuurkundig Laboratorium, Kastanjelaan, Eindhoven, op aanvrage overdrukken.

1927: H. G. Beljers en D. Polder: *g*-factors in ferrite materials (Nature **165**, 800, 20 Mei 1950).

De *g*-factoren van een aantal ferrieten (zie deze overzichten No. **1926**) werden bepaald door de absorptie te meten van microgolven in kleine bolvormige monsters van het materiaal (zie ook No. **1850**).

1928: J. L. Snoek: Grain boundary slip and magnetic relaxation at high temperatures in iron (Physica **16**, 336, 1950, No. 3).

De waarnemingen van Fahlenbrach over magnetische relaxatie in het temperatuurgebied 400 - 600 °C in ijzer en siliciumijzer worden in verband gebracht met waarnemingen van Kê over elastische relaxatie bij fijnkorrelig polykristallijn ijzer (kristalgrootte 3 μ). Beide effecten worden toegeschreven aan glijdingsverschijnselen aan de kristalgrenzen.

1929: J. L. Snoek: The weak ferromagnetism believed to be present in α-Fe_2O_3 and other antiferromagnetic compounds (Physica **16**, 333-335, 1950, No. 3).

Het bestaan, beneden de kritische temperatuur, van een klein permanent magnetisch moment bij de meeste antiferromagnetische verbindingen wordt verklaard door onvolkomenheden van het kristalrooster.

1930: F. A. Kröger en J. Dikhoff: Trivalent cations in fluorescent zinc sulphide (Physica **16**, 297-317, 1950, No. 3).

Het inbouwen van eenwaardige kationen in een rooster van tweewaardige ionen is practisch slechts mogelijk als het tekort aan positieve lading op een of andere wijze wordt gecompenseerd. Dit kan geschieden door gelijktijdig inbouwen van eenwaardige anionen of van kationen met een valentie hoger dan twee. Aldus wordt verklaard dat de fluorescentie van ZnS kan worden geactiveerd door Ag^+, Cu^+, Au^+, en Zn^+ bij aanwezigheid van halogenen of van driewaardige kationen. Sommige op deze wijze ingebouwde driewaardige kationen hebben bijzondere verschijnselen ten gevolge (specifieke fluorescentie, electronenvangplaatsen, doofcentra). De aard van de fluorescentiecentra wordt nader besproken.

1931: F. A. Kröger en N. W. Smit: The physical chemistry of the formation of fluorescence centres in ZnS-Cu (Physica **16**, 317-328, 1950, No. 3).

Op grond van een model van de fluorescentiecentra in ZnS-Cu (zie No's **1902** en **1930**) wordt de vorming van centra bij fosforen, geprepareerd in een mengsel van H_2S en HCl van bekende samenstelling, nader besproken, daarbij uitgaande van de onderstelling dat er evenwicht bestaat tussen de vaste phase en de gasphase.

1932: G. H. Jonker en J. H. van Santen: Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure (Physica **16**, 337-349, 1950, No. 3).

Van diverse manganiten van de samenstelling $La^{3+}Mn^{3+}O_3$-$Me^{2+}Mn^{4+}O_3$ (Me^{2+} = tweewaardig metaal) zijn polykristallijne gekristalliseerde preparaten verkregen. Een perofskietstructuur werd gevonden bij $LaMnO_3$-$CaMnO_3$, $LaMnO_3$-$SrMnO_3$ ($\leqslant$ 70% Sr) en $LaMnO_3$-$BaMnO_3$ ($\leqslant$ 50% Ba). De mengkristallen met perofskietstructuur zijn ferromagnetisch; voor de verschillende mengkristallen is het verband bepaald en in curven vastgelegd tussen de Curie-temperatuur resp. de verzadigingsmagnetisatie en de samenstelling. Beide curven vertonen maxima tussen 25 en 40% $MeMnO_3$. Hier dragen alle beschikbare 3*d*-electronen met hun spins bij tot de verzadigingsmagnetisatie. De ferromagnetische eigenschappen kunnen worden verklaard uit een sterke positieve $Mn^{3+}Mn^{4+}$ plaatsruilwisselwerking, gecombineerd met een zwakke $Mn^{3+}Mn^{3+}$ wisselwerking en een negatieve $Mn^{4+}Mn^{4+}$ wisselwerking. De $Mn^{3+}Mn^{4+}$ wisselwerking is vermoedelijk indirect en het eerste duidelijke voorbeeld van een positieve plaatsruilwisselwerking in oxydische verbindingen.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!